



Contribution à la modélisation tridimensionnelle du comportement termo fluide d'une cellule de pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Jean Paul M'Batna

► To cite this version:

Jean Paul M'Batna. Contribution à la modélisation tridimensionnelle du comportement termo fluide d'une cellule de pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Energie électrique. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009. Français. NNT: 2009BELF0112 . tel-00601707

HAL Id: tel-00601707

<https://theses.hal.science/tel-00601707>

Submitted on 20 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**l'Université de Technologie
de Belfort-Montbéliard et de l'Université de Franche-Comté**

*Ecole Doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques
Spécialité : Sciences Pour l'Ingénieur*

Par

Jean Paul M'BATNA

Ingénieur en Génie Mécanique et Energétique
Master Génie des Procédés Matériaux et Traitement des Surfaces

**Contribution à la modélisation tridimensionnelle du comportement thermo
fluidique d'une cellule de pile à combustible
à membrane échangeuse de protons**

soutenue le 26 juin 2009 devant le jury composé de

M. Yann BULTEL	Président et Rapporteur
M. Olivier LOTTIN	Rapporteur
M. Hassan PEERHOSSAINI	Examineur
Mme Audrey MONTAUT	Examineur
M. Raynal GLISES	Co-directeur de thèse
M. Jean-Claude ROY	Co-directeur de thèse
M. Jean-Marie KAUFFMANN	Directeur de thèse

Thèse préparée à l'Institut FEMTO-ST département ENYSIS, UMR (CNRS 6174)
dans le cadre de l'Institut FC-Lab

SOMMAIRE

Sommaire	i
Nomenclature	v
Introduction	1
CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION	5
1.1. Introduction	5
1.2. Principe	7
1.3. Caractéristiques des piles PEMFC	8
1.3.1. Membrane	9
1.3.2. Les électrodes	10
1.3.3. Le catalyseur	11
1.3.4. Les couches de diffusion ou Backing	11
1.3.5. Les plaques bipolaires	12
1.4. Caractéristique électrique de la pile à combustible	13
1.4.1. Tension à vide de la pile	13
1.4.2. Tension en charge de la pile	14
1.4.3. Influence des paramètres	15
1.5. Générateur pile à combustible	16
1.5.1. Stack	16
1.5.2. Auxiliaires	16
1.6. Conclusion sur les PEMFC	17
1.7. Modélisation des différents processus	18
1.7.1. Dans la membrane	18
1.7.2. Pertes dans les électrodes	21
1.7.3. Modèles de membrane	23
1.8. Modélisation CFD	24
1.8.1. Modélisation au niveau diffuseur	24
1.8.2. Champ d'écoulement stratifié	26
1.8.3. Modélisation du catalyseur	28
1.9. Transport dans la membrane	29
1.9.1. Absorption de l'eau	29
1.9.2. Conduction de protons	29
1.9.3. Propriétés de transport de l'eau dans les membranes	30
1.10. Le fonctionnement d'une cellule de PEMFC	30
1.11. Quelques études récentes sur la gestion de l'eau	31
1.12. Comparaison des modèles de PEMFC	33
1.13. Conclusion	33
CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DU MODELE	35
2.1. Introduction	35
2.2. Description du banc d'essai	35
2.2.1. Présentation du banc d'essai	35

2.2.2. Fonctionnement du banc d'essai	36
2.2.2.1. Détail des éléments du schéma global	36
2.2.2.2. Systèmes d'alimentation du banc	38
2.3. Modèle physique	39
2.3.1. Introduction	39
2.3.2. Géométrie de la structure modélisée	40
2.3.3. Modèle électrochimique	42
2.3.3.1. Principes électrochimiques	42
2.3.3.2. Description de la variation d'espèces le long des canaux	43
2.3.3.3. Termes sources	43
2.3.4. Modèle de transport massique	44
2.3.4.1. Les équations de transport massique	44
2.3.4.2. Propriétés physiques de l'ensemble Diffuseur-Electrode-Membrane	45
2.3.4.3. Conservation de masse et de l'énergie	49
2.3.4.4. L'électrolyte ou membrane	49
2.3.5. Propriétés de l'écoulement	50
2.3.5.1. Pression dans les canaux	50
2.3.5.2. Température des gaz	51
2.4. Etude des transferts thermiques dans la cellule	51
2.4.1. Modélisation des transferts thermiques	52
2.4.2. Caractérisation des transferts thermiques internes	54
2.5. Propriétés thermo-physiques	56
2.6. Adaptation du modèle au code CFD	57
2.6.1. Mise en place du modèle	58
2.6.2. Les paramètres de simulation	58
2.6.3. Procédure de calcul	59
2.7. Conclusion	59
 CHAPITRE 3 : VALIDATION ET COMPARAISON DU MODELE	 61
3.1. Introduction	61
3.2. Méthodologie	62
3.3. Description des résultats expérimentaux	63
3.3.1. Introduction	63
3.3.2. Paramètres de validation	63
3.3.3. Résultats expérimentaux	64
3.3.3.1. Essais de Dumercy [DUM04]	64
3.3.3.2. Essais de Hajjej [HAJ08]	64
3.3.3.3. Validation du modèle mono cellule avec les essais de Dumercy [DUM04]	65
3.3.3.4. Validation du modèle mono cellule FLUENT avec les essais de Hajjej [HAJ08]	66
3.4. Description des modèles comparatifs : mono cellule (FLUENT), stack 3 cellules ([DUM04]), pseudo-2D ([RAM05]).	72
3.4.1. Introduction	72
3.4.2. Modèle du stack de 3 cellules de Dumercy [DUM04].	73
3.4.3. Modèle pseudo-2D de Ramousse [RAM05]	73
3.4.4. Comparaison avec les autres modèles.	74
3.4.4.1. Introduction	74
3.4.4.2. Comparaison des débits volumiques de sortie pour différentes densités de courant	76
3.4.4.3. Comparaison des profils de températures simulés au sein de l'ensemble EME.	77
3.4.4.4. Comparaison des pressions et températures dans les canaux pour les différents modèles	83

3.4.4.5 Evolution des débits molaires dans les canaux d'amenée des gaz.	88
3.4.4.6 Evolution des pressions partielles	91
3. 5. Conclusion	93
 CHAPITRE 4 : EXPLOITATION DU MODELE	97
4.1. Introduction	97
4.2. Les paramètres d'entrée du modèle de simulation	97
4.3. Pertes de charge dans les canaux	98
4.4. Profil de température dans la cellule en fonction de la température de l'eau	100
4.4.1. Dans les canaux anodiques	100
4.4.2. Températures dans les canaux cathodiques	102
4.4.3. Températures dans la zone active côté anode	104
4.4.4. Températures dans la zone active cathodique	107
4.5. Profil de température en fonction des densités de courant	109
4.5.1. Températures dans le canal anodique	109
4.5.2. Températures dans le canal cathodique	111
4.5.3. Températures dans la zone active anodique	112
4.5.4. Températures dans la zone active cathodique	113
4.6. Profil de température en fonction de l'hygrométrie d'entrée	115
4.6.1. Température selon O,x dans le canal cathodique	115
4.6.2. Température selon O,x dans la zone active cathodique	116
4.7. Humidité relative selon O,x en fonction des températures de l'eau	118
4.7.1. Hygrométrie dans le canal cathode	118
4.7.2. Hygrométries dans la zone active cathodique	120
4.8. Profil de l'humidité relative en fonction des densités de courant	121
4.8.1. Hygrométrie dans le canal cathode	121
4.8.2. Hygrométries relatives dans la zone active cathodique	122
4.9. Humidité relative selon O,x en fonction des hygrométries d'entrée	123
4.9.1. $\varphi(x)$ dans le canal cathode	123
4.9.2. Hygrométries relatives dans la zone active cathodique	125
4.10. Profils des débits molaires des espèces dans les canaux gazeux	126
4.10.1. Débits molaires des espèces dans les canaux d'alimentation de la pile	126
4.10.2. Débits molaires selon O,x pour les espèces en fonction de i .	128
4.11. Débits molaires des espèces dans les canaux en fonction de l'hygrométrie d'entrée.	133
4.12. Profil selon O,x des pressions partielles	136
4.12.1. Dans les canaux	136
4.12.2. Pressions partielles en fonction de la densité de courant	142
4.12.3. Pressions partielles en fonction de l'hygrométrie d'entrée dans les canaux selon O,x	146
4.13. Conclusion	149
 Conclusions et perspectives	151
 Annexes	153
Annexe 1	153
Annexe 2	158
Annexe 3	160
 Bibliographie	161

NOMENCLATURE

$[]^0$	Concentration locale des espèces, valeur de référence (kg mol.m^{-3})
A_{cv}	Surface liée au volume de contrôle (m^{-1})
a	Activité de l'eau
$c_{\text{réactif}}^0$	Concentration initiale des réactifs (mol.m^{-3})
$c_{\text{réactif}}^x$	Concentration à l'interface électrode-électrolyte des réactifs (mol.m^{-3})
$c_{H_2O,a,c}$	Concentration d'eau anode ou cathode (mol.m^{-3})
C_s	Conductivité électrique de la membrane (ohm.m^{-1})
D_{H_2O}	Coefficient de diffusion d'eau dans la membrane
D_i	Diffusivité massique des espèces « i » à la pression et température de référence
E_0	Potentiel standard de la réaction (V)
E_a	Force électromotrice (V)
E_c	Potentiel cathodique (V)
E_{eq}	potentiel à intensité nulle (V)
E_{rev}	Potentiel réversible (V)
E_{th}	Potentiel thermodynamique réversible de la réaction (V)
F	Constante de Faraday (96487 C.mol^{-1})
HR	Humidité relative
$i_{a,c}$	Densité de courant (A.cm^{-2}),
$i_{a,c}^0$	Densité de courant d'échange local (A.cm^{-2})
i_L	Courant limite (A)
m_i	Teneur massique des constituants
M	Masse molaire du mélange (kg.mol^{-1}).
M_i	Masse molaire des constituants (kg.mol^{-1}).
M_m	Masse équivalente de la membrane sèche (kg.mol^{-1})
n	Nombre d'électrons échangés lors de la réaction
P	Pression totale (Pa)

Nomenclature

p_0	Pression de référence égale à 101325 N.m ⁻²
P_{H_2}	Pression partielle de l'hydrogène (Pa)
P_{O_2}	Pression partielle de l'oxygène (Pa)
$P_{H_2O_v}$	Pression de vapeur d'eau (Pa)
$P_{sat}(T)$	Pression de vapeur saturante (Pa)
Q_c^0	Chaleur des réactions (J.mol ⁻¹)
Q_m	Source de chaleur associée à l'effet Joule (W.m ⁻³)
r_s	Barrière poreuse
R	Constante des gaz parfaits (8,31 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R_m	Résistance de la membrane (ohm)
s	Saturation en eau liquide
S_i	Terme source des espèces « i »
t_m	Épaisseur de la membrane (m)
T_0	Température de référence égale à 300 K
T_{cell}	Température de la cellule (en K)
u, v, w	Vitesses des gaz dans la conduite (m.s ⁻¹)
U_{cell}	Tension de la cellule (V)
x_{H_2O}	Fraction molaire d'eau
x_i	Fraction molaire de l'espèce

Lettres grecques

$\alpha_{a,c}$	Coefficient de transfert d'eau dans la membrane (adimensionnel)
β	Coefficient isentropique ou perméabilité
$\gamma_{a,c}$	Dépendance de concentration (nombre adimensionnel)
ΔH	Enthalpie de la réaction (J.mol ⁻¹)
$\Delta H_{f,i}(T, P)$	Enthalpie de formation de l'espèce « i »
$\Delta G_{f,i}(T, P)$	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs de l'espèce « i »
ΔS	Entropie de la réaction (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$\Delta S_{f,i}$	Entropie molaire de formation de l'espèce « i »

Nomenclature

ΔS_{tot}	Entropie totale
φ	Taux d'hygrométrie (%)
λ	Contenu en eau de la membrane
μ	Viscosité du mélange
μ_i	Viscosité dynamique ($\text{kg.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
$\eta_{a,c}$	Surtension (à l'anode ou à la cathode).
$\eta_{act,a,c}$	pertes dues aux surtensions d'activation anodique/cathodique
η_d	Coefficient de trainée osmotique (ou d'électro osmose)
η_{diff}	Pertes dues au problème de diffusion
ρ	Masse volumique de l'espèce (kg.m^{-3})
ρ_m	Masse volumique de la membrane (kg.m^{-3})
σ_m	Conductivité de la membrane

Introduction générale

Face à la raréfaction des ressources fossiles et à la prise de conscience mondiale de l'effet de serre qui participe, d'après les scientifiques, à une part non négligeable de l'échauffement de la planète, les demandes énergétiques de ce siècle remettent au cœur de la recherche des solutions alternatives. Les sources d'énergie dites renouvelables vont se développer mais elles ne conviennent en général que pour les applications stationnaires. Elles sont difficilement envisageables pour les applications transport. Le vecteur électrique est intéressant mais il est fortement handicapé par les dispositifs de stockage d'énergie. Une solution complémentaire est le vecteur hydrogène. L'hydrogène est utilisable dans des moteurs à combustion interne bien que les problèmes soient loin d'être résolus en raison notamment de l'apparition de gaz NOx à haute température de combustion. Son utilisation dans les piles à combustible est beaucoup plus efficace par une conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique.

Le vecteur hydrogène présente également un certain nombre de handicaps tant au niveau de la production que celui de la distribution ou encore du stockage. La chaîne énergie électrique du type renouvelable, électrolyse pour produire de l'hydrogène est la plus intéressante sur le plan gaz à effet de serre mais elle est loin d'être maîtrisée. On imagine des fermes offshore de production d'hydrogène. Le gaz liquéfié est ensuite acheminé vers un lieu de distribution. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de l'énergie électrique produite par des centrales nucléaires pendant les heures creuses fait partie également des stratégies. Néanmoins, à l'heure actuelle, presque la totalité de l'hydrogène est obtenue par reformage à partir d'hydrocarbures, ce qui ne résout en rien le problème des gaz à effet de serre et plus particulièrement du dioxyde de carbone.

Le générateur pile à combustible a été largement utilisé dans les applications spatiales. Il y a également quelques réalisations dans le domaine à des puissances qui sont loin d'être négligeables. Les piles à combustible pour les applications transport sont apparues il y a une quinzaine d'années et un grand constructeur annonçait la commercialisation d'un véhicule mû à l'aide d'une pile à combustible pour 2004. Cet engouement a gagné les autres constructeurs mais également des laboratoires de recherche publics. Ainsi le L2ES¹ s'est intéressé dès 1999 aux systèmes pile à combustible et leur application pour le transport. Dans ce cadre, un laboratoire d'essai a été construit à Belfort permettant de tester des piles pouvant atteindre 200kW. Les activités pile à combustible ont été regroupées dans l'Institut FC-Lab qui regroupe des laboratoires publics (CEA, INRETS) et des laboratoires universitaires dont FEMTO-ST² qui a intégré dans son département ENISYS³, les activités du L2ES.

Parmi l'ensemble des piles à combustible seuls deux types sont intéressants pour les applications transport car ils utilisent des électrolytes solides. La pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionne à basse température (50 à 90°C pour le moment). Elle utilise de l'hydrogène très pur comme carburant et généralement de l'air comme comburant. La pile à oxyde solide (SOFC pour Solid Oxid Fuel Cell) fonctionne par contre à très haute température, environ 800°C mais le carburant peut être beaucoup plus varié, hydrogène, monoxyde de carbone, méthane, gaz

¹ L2ES : Laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes

² FEMTO-ST : Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique – Sciences et Technologies

³ ENISYS : Energie et Ingénierie des Systèmes multiphysiques

naturel. Le reformage à partir d'hydrocarbure ne nécessite pas de purification de l'hydrogène. Ces piles n'ont pas encore atteint la maturité technologique pour les applications transports mais se prêtent bien à une hybridation légère sur un véhicule sous la forme d'une alimentation auxiliaire de puissance (APU).

Ce sont les piles à membrane échangeuse de protons qui sont actuellement les plus étudiées. Les puissances atteignent près de 50kW pour un stack élémentaire. Le fonctionnement est basé sur une membrane perméable pour les protons mais imperméable aux gaz et aux électrons. Ceci ne fonctionne bien que si la membrane est humide. Par ailleurs, le rendement dépend des pressions des gaz. Autour du cœur de pile où se produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur, gravitent ainsi un certain nombre d'auxiliaires, compresseur, humidificateur, refroidissement, électronique de puissance, capteurs, électronique de contrôle, ... Tout ceci constitue ce que l'on appelle couramment le système pile à combustible.

La gestion d'un système pile à combustible nécessite la connaissance et la maîtrise de nombreux paramètres de fonctionnement comme la température, l'hygrométrie, la pression et le débit (entre autres paramètres). S'il est possible de mesurer directement certains d'entre eux comme les débits des fluides, les pressions en entrée et en sortie des canaux gazeux d'alimentation et de contrôler les coefficients de stœchiométrie, d'autres sont par contre difficilement mesurables comme la température interne de la cellule et son humidité relative. Les nombreux phénomènes conduisant à la localisation du noyau des sites réactionnels ou du séchage de la membrane demeurent ainsi mal connus.

Nous nous intéressons à ces problèmes et nous essayons de les résoudre par une meilleure modélisation des transferts de masse et de chaleur dans les différentes parties d'une cellule élémentaire de pile à combustible. Par utilisation de la méthode des volumes finis appliquée à une géométrie réelle, sous certaines conditions aux limites et initiales issues des modèles expérimentaux, nous abordons cette problématique afin de rendre compte de l'état hydrique de la cellule en général et des canaux d'alimentation des gaz en particulier.

Dans le chapitre 1, nous présentons l'état de l'art de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Après avoir exposé les principales avancées dans le domaine des piles à combustible PEMFC, une attention particulière est portée sur la gestion de l'eau, très liée aux effets de la température et sur la modélisation thermique en général à travers une étude bibliographique détaillée. La nécessité de prendre en compte la configuration géométrique réelle de la cellule apparaît clairement au vu de cette étude.

Dans le chapitre 2, nous présentons en détail la géométrie et les caractéristiques de la cellule modélisée. Après une présentation de la structure de la cellule et de ses canaux, les équations de transport de masse et de chaleur régissant le fonctionnement sont présentées et discutées. Nous avons adapté certaines équations à la procédure de calcul afin de simplifier la résolution globale du problème sans pour autant le rendre simpliste. C'est le cas par exemple pour les équations de transferts thermiques. Cette méthode répond à l'exigence complexe de la représentation des transferts de chaleur dans le stack en général et dans la cellule en particulier. Elle est basée sur des hypothèses qui trahissent parfois la stricte fidélité comportementale mais elles constituent une réponse à la difficulté de mise en place d'une modélisation complète d'une cellule. A travers ces équations adaptées au modèle, une présentation de l'outil numérique utilisé CFD FLUENT est faite.

Le chapitre 3 traite de la validation du modèle grâce à des résultats expérimentaux. Pour cela, nous nous sommes basés sur les données expérimentales de L.Dumercy [DUM04] d'une part et ceux d'essais réalisés par S.Hajjej [HAJ08] d'autre part. Dans les essais de L.Dumercy, à partir des conditions initiales et aux limites qu'il a employées, nous comparons certaines caractéristiques simulées et expérimentales comme la température, les pressions et les débits de sortie de la cellule. Quant aux essais de S.Hajjej, une comparaison est faite avec les mêmes propriétés physiques de sortie (températures, pressions et débits des gaz d'alimentation). La particularité des travaux réalisés par Hajjej [HAJ08] se trouve être l'installation des thermocouples dans la zone frontière plaque bipolaire-diffuseur GDL côté anodique afin de connaître les températures d'interface. Nous comparons ces températures à nos valeurs de simulation sur la même interface. Nous estimons finalement la validité du modèle à partir des écarts relatifs entre des paramètres d'évaluation de nos simulations avec les données expérimentales. Une comparaison de ce modèle FLUENT avec d'autres modèles est ensuite envisagée. Pour le besoin de la modélisation, les caractéristiques d'entrée du modèle de L.Dumercy [DUM04] sont pour la plupart utilisées comme conditions aux limites et initiales de notre modèle. Les deux modèles de comparaison que nous présentons considèrent des canaux dépliés, ce qui modifie sensiblement les pertes de charge. En revanche les deux modèles prennent en compte le modèle de Stefan-Maxwell pour la diffusion des espèces en monodimensionnel dans l'ensemble diffuseur-électrode-membrane. Par ailleurs, et c'est un point notable, ils considèrent que l'eau reste à l'état vapeur au sein même de l'espace diffuseur – électrode – membrane. Nous faisons d'ailleurs la même hypothèse. Afin de connaître l'influence des paramètres thermo physiques de la cellule, une comparaison est faite avec le modèle pseudo 2D de J.Ramousse [RAM05] dans lequel les propriétés thermo physiques de la membrane sont finement évaluées afin d'en estimer l'influence sur la cellule.

Dans le chapitre 4, nous nous intéressons à l'exploitation du modèle comparé et validé du chapitre 3. Trois paramètres d'évolution sont retenus et leurs influences sur la cellule sont systématiquement analysées, l'objectif étant de parvenir à faire de l'outil utilisé un élément prévisionnel en ce qui concerne l'état hydrique de la cellule. Les paramètres d'exploitation sur lesquels repose le fonctionnement de la cellule sont la température de l'eau de refroidissement comme conditions aux limites extérieures (2 valeurs), l'hygrométrie d'entrée à la cathode (3 valeurs) et la densité de courant (3 valeurs). En faisant varier ces paramètres les uns en fonction des autres, nous sommes en mesure de prédire les limites de fonctionnement de la cellule quant à l'hydratation ou l'assèchement de la membrane tout en localisant sous diverses contraintes de fonctionnement les zones de noyage des sites réactionnels. Le modèle ne permet malheureusement pas de traiter les aspects diphasiques sur les sites réactionnels pour prédire l'évolution des températures locales et globales lors de l'apparition de phénomènes de noyage.

CHAPITRE 1

LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION

1.1. Introduction

La production d'énergie électrique propre est un des défis du XXIème siècle. En effet, l'énergie électrique remplace avantageusement dans de nombreux domaines l'énergie primaire mécanique, thermique ou chimique. On sait la produire avec un rendement intéressant, la transporter, l'utiliser sous différentes formes, mais il y a deux gros handicaps, le stockage de cette énergie et la production locale à des puissances faibles ou moyennes compatibles avec les applications transport qui génèrent un bon tiers des gaz à effet de serre et sont responsables, malgré de très gros progrès, d'une forte pollution.

Les piles à combustible, connues depuis longtemps et utilisées pour des besoins très précis où les coûts ont peu d'importance (capsule spatiale), répondent au critère de production locale non polluante d'énergie électrique de faible et moyenne puissance. La transformation directe d'énergie chimique en énergie électrique est très séduisante et les activités de recherche se sont fortement développées pour résoudre les nombreux points de blocage pour une utilisation de masse de tels générateurs.

Cette transformation d'énergie chimique en énergie électrique ne peut être qualifiée de propre et non polluante que si on considère comme carburant de l'hydrogène avec une très grande pureté et comme comburant de l'oxygène. On imagine que les deux vecteurs énergétiques du futur sont l'hydrogène et l'électricité, alors qu'actuellement ce sont les hydrocarbures. L'hydrogène est produit actuellement à 90% à partir d'hydrocarbures. Cette solution ne résout en rien le problème de pénurie future en hydrocarbures ni celui des gaz à effet de serre. Ce dernier problème peut être minimisé par une production localisée avec traitement du dioxyde de carbone (CO_2) mais il faudra alors stocker et transporter l'hydrogène.

Les piles à combustibles, comme nous le verrons, présentent de gros atouts mais également des inconvénients majeurs comme le coût, la fiabilité, la puissance massique et une complexité conduisant à un générateur que l'on pourrait qualifier « d'usine à gaz ». Il faut en effet adjoindre au stack proprement dit où se produit la transformation chimique un certain nombre d'auxiliaires tels que compresseur, humidificateur, contrôleur, échangeur de chaleur car la réaction est toujours exothermique.

Il n'est pas évident que les générateurs pile à combustible du futur ressembleront à ceux étudiés et produits actuellement mais notre laboratoire L2ES puis FEMTO-ST a fait le pari depuis une dizaine d'années de cette forme de génération d'énergie électrique. Placé maintenant sous l'égide de l'Institut FC-Lab¹, nous nous intéressons au système et aux applications transport. Le pilotage du générateur et son optimisation ne peuvent se faire sans

¹ Franche-Comté/Fuel Cell Laboratory

une bonne maîtrise de ses composants. Ceci passe par des modèles validés par des essais. Le système pile à combustible et plus précisément la pile à combustible est par essence pluridisciplinaire et fait intervenir de nombreux aspects de la physique, électrochimie, thermique, mécanique des fluides, ... Nous nous intéresserons dans ce travail au couplage mécanique des fluides, thermique et électrochimique par le biais du comportement des membranes et des sites réactionnels.

Nous donnerons dans une première partie de ce chapitre les éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes puis nous verrons dans la deuxième partie quelques approches de modélisation (il est difficile d'être exhaustif) qui nous ont guidées dans notre travail.

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime (?)	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime (?)
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

Tableau 1.1 : Différentes caractéristiques des piles [LAC04]

Parmi les six types de pile à combustible nous nous intéresserons à la pile à membrane échangeuse de protons notée habituellement PEMFC² ou PEFC. Nous citons pour mémoire

² Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

les autres types et le tableau 1.1 récapitule leurs caractéristiques. Ces piles se différencient en effet selon la nature de l'électrolyte et par voie de conséquence la température de fonctionnement, le combustible, l'architecture et les domaines d'application.

- AFC³
- PEMFC⁴
- DMFC⁵
- PAFC⁶
- MCFC⁷
- SOFC⁸

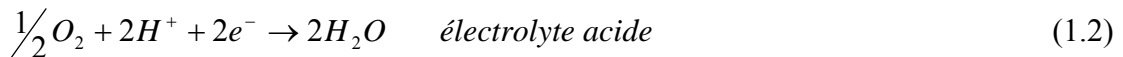
1.2. Principe

Une pile à combustible PEMFC fonctionne sur des phénomènes d'oxydation et de réduction au niveau de la cathode et de l'anode. Ainsi une pile à combustible est composée de quatre éléments de base :

- L'**anode** est le siège de l'oxydation de l'hydrogène avec production d'électrons qui circulent dans un circuit électrique externe.



- La **cathode** chargée positivement est le siège du phénomène de réduction de l'oxygène avec production d'eau avec les protons d'hydrogène qui ont transité à travers la membrane.



- L'**électrolyte** est la membrane à échange de protons. Il s'agit d'un polymère qui ne laisse passer que les protons. L'électrolyte est basique dans le cas de la PEMFC
- Le **catalyseur** est un matériau indispensable pour le déclenchement des réactions aux électrodes.

Le bilan donne donc :



Cette réaction est exothermique. À 25°C l'enthalpie libre de la réaction est de -237 ou -229 kJ.mol⁻¹ selon que l'eau formée est liquide ou gazeuse, le différentiel correspondant à l'enthalpie de changement de phase de l'eau liquide en eau vapeur. Ceci correspond à des tensions théoriques de 1,23 et 1,18 V. Cette tension dépend aussi de la température.

³ Alkaline fuel Cell.

⁴ Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell.

⁵ Direct Methanol Fuel Cell.

⁶ Phosphoric Acid Fuel Cell.

⁷ Molten carbonate Fuel Cell.

⁸ Solid Oxid Fuel Cell.

Pour rendre la pile opérationnelle, il faut mettre en place des plaques conductrices pour la connexion au circuit extérieur. La figure 1.1 donne une vue éclatée d'une cellule élémentaire. Nous reviendrons plus loin sur la constitution pratique d'une cellule et d'un stack (assemblage de cellules).

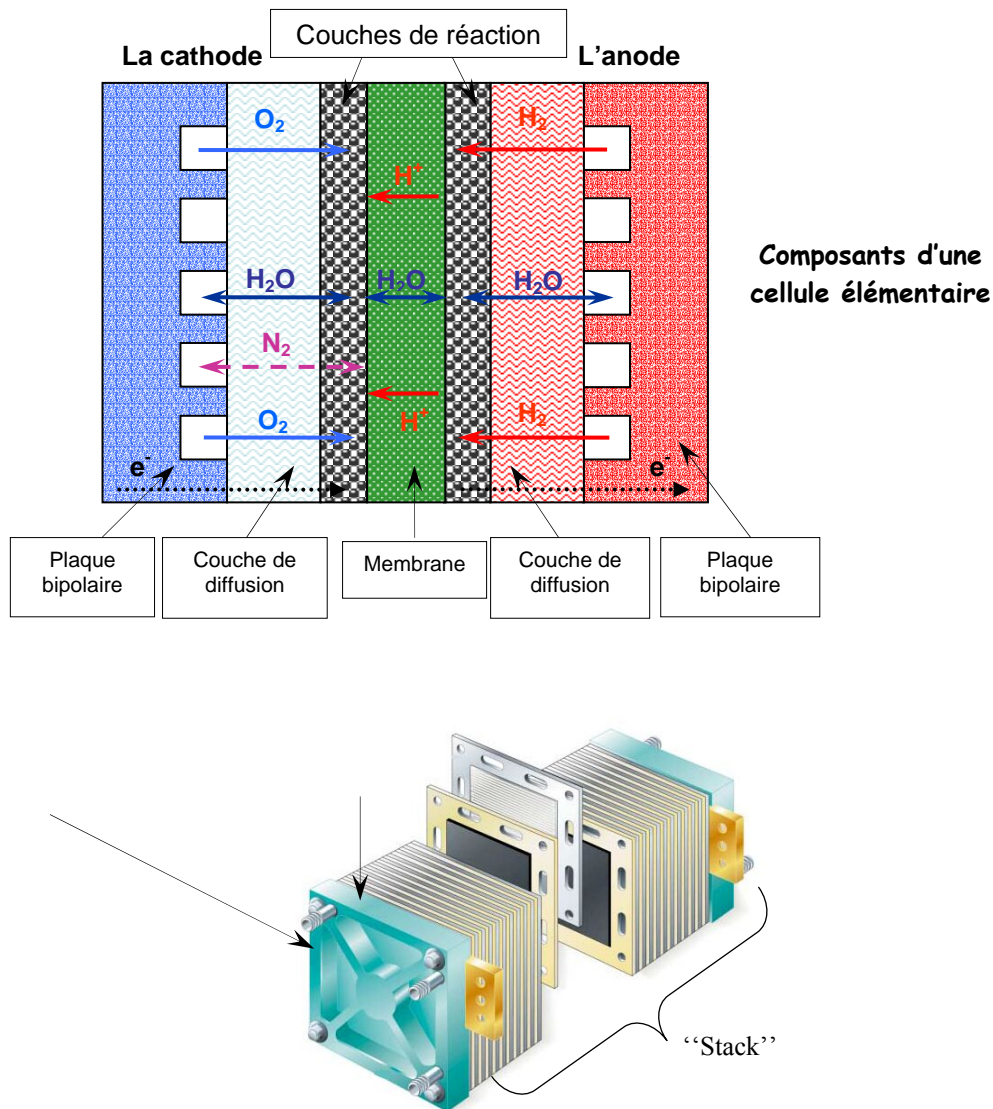


Figure 1.1 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile PEMFC [TEK04].

1.3. Caractéristiques des piles PEMFC

Les PEMFC sont actuellement les types de pile les plus étudiés en raison de leur application potentielle dans les transports. En effet l'électrolyte est solide et la température de fonctionnement est relativement basse (entre 60 et 90°C). De plus le démarrage est rapide et la dynamique sur le plan électrique est élevée. Par contre, elles présentent des inconvénients liés au faible niveau de température.

- Forte sensibilité au monoxyde de carbone CO ;
- Coût élevé lié au catalyseur (platine seul ou associé à d'autres matériaux nobles), aux plaques en l'état actuel de la technologie

- Difficulté de valorisation de la chaleur (notamment dans le cas d'applications stationnaires) ;

La figure 1.2 décrit de manière complète une cellule au sein d'un stack avec ses différents composants.

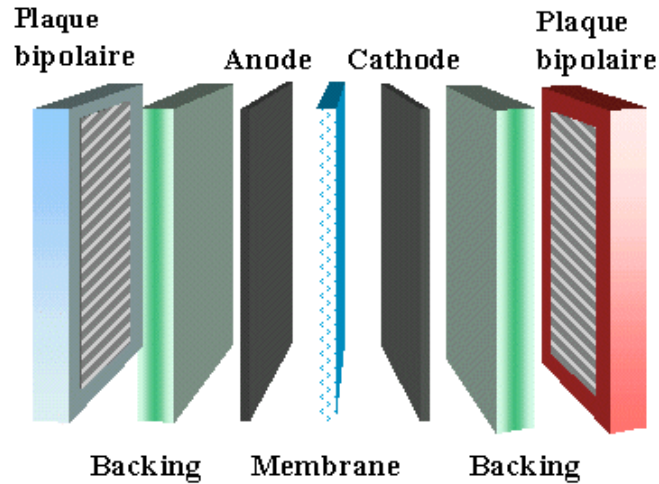


Figure 1.2 : Vue éclatée d'une cellule (COR03)

Nous allons passer en revue les différents éléments en précisant leur rôle respectif.

1.3.1. Membrane

Pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une membrane polymère ionique de type acide. En général, Il s'agit généralement d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfonates SO_3^- ou $COOH$. La figure 1.3 donne la structure de ce type de membrane avec des chaînes principales hydrophobes et des chaînes pendantes hydrophiles.

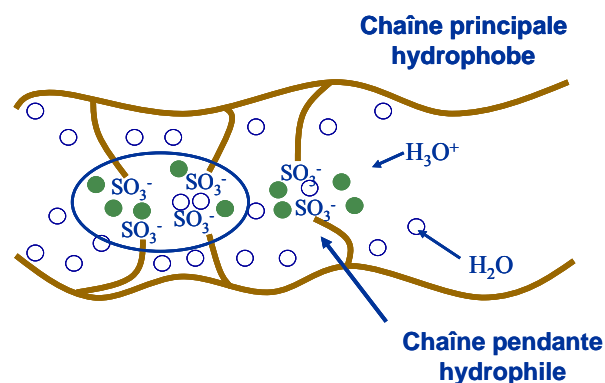


Figure 1.3 Structure interne du Nafion [PER05]

La conductivité dépend du degré d'hydratation de la membrane. Une valeur normale est de 20 molécules par site sulfoné. La conductivité est de l'ordre de 0,1S/cm mais elle dépend

beaucoup également de l'épaisseur qui résulte d'un compromis entre tenue mécanique et résistance électrique.

Le produit de référence reste le Nafion® produit par Dupont de Nemours qui est un PSFA (perfluorosulfonic acid PTFE copolymer). Les produits typiques sont le N-115 et le N-117 qui ont pour épaisseur respectivement 127 et 183 μm à 25°C et 50% d'humidité. L'épaisseur est en effet fortement conditionnée par la teneur en eau. Nous reviendrons plus loin sur le problème des différents flux et de la gestion de l'eau.

Les piles à combustible testées au laboratoire et qui ont servi de référence sont munies de membranes « Gore ».

Les membranes fonctionnent à une température entre 60 et 90°C et à des pressions entre 1 et 5 bars mais elles ne supportent qu'un différentiel de pression de 0,3 à 0,5 bar. Dans ces conditions, elles se montrent très stables et relativement résistantes, ce qui permettrait d'atteindre des durées de vie de 3000 à 4000 h pour les transports. La résistance mécanique est fonction également de la surface et de la manière de maintenir la plaque.

1.3.2. Les électrodes

Les électrodes sont le siège des phénomènes d'oxydation et de réduction. Les phénomènes qui y interviennent sont donc de nature

- ✓ électrique,
- ✓ chimique,
- ✓ thermique,
- ✓ de transfert de masse

Elles comprennent deux zones, une zone active, lieu de la réaction, qui assure la conduction électronique et ionique ; elle contient un catalyseur (Pt) et du téflon (hydrophobe) et une zone diffusionnelle qui assure le transport des gaz jusqu'à la zone active, l'évacuation de l'eau et la conduction électronique. Leur épaisseur varie de 5 à 50 μm .

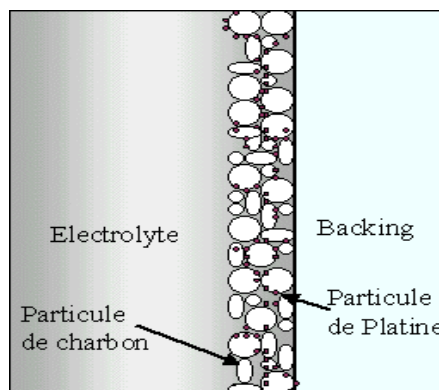


Figure 1.4 : Zone de triple contact

Le principe de fonctionnement est le suivant. A l'anode, l'hydrogène diffuse à travers le matériau (zone de diffusion). Deux atomes d'hydrogène sont créés au contact du catalyseur. Les protons H^+ traversent la membrane de l'anode vers la cathode. A la cathode, le

phénomène de réduction nécessite également la présence d'un catalyseur. Le phénomène est complexe.

1.3.3. Le catalyseur

Le platine convient parfaitement pour une alimentation en gaz très purs (hydrogène et oxygène). Côté hydrogène, on fonctionne avec une qualité dite 99,999% c'est dire qu'il n'y a que 10ppm de gaz autre que l'hydrogène (on peut trouver du gaz de qualité 99,9995% mais le prix est en conséquence). Côté anode on utilise, sauf pour les applications anaérobies de l'air ambiant. La qualité ne peut être garantie et il y a toujours présence de monoxyde de carbone (CO) qui est un véritable poison pour le platine. Les molécules de CO s'adsorbent à la surface du platine et bloquent l'accès à l'hydrogène. Pour y remédier on utilise un mélange platine-ruthénium à proportions à peu près égales. Une autre solution serait de fonctionner à température plus élevée mais nous avons vu que pour le moment, les membranes ne le permettent pas.

Le soufre est également un poison pour le catalyseur et les hydrocarbures utilisés à l'entrée d'un reformeur pour générer l'hydrogène doivent être soigneusement désulfurés.

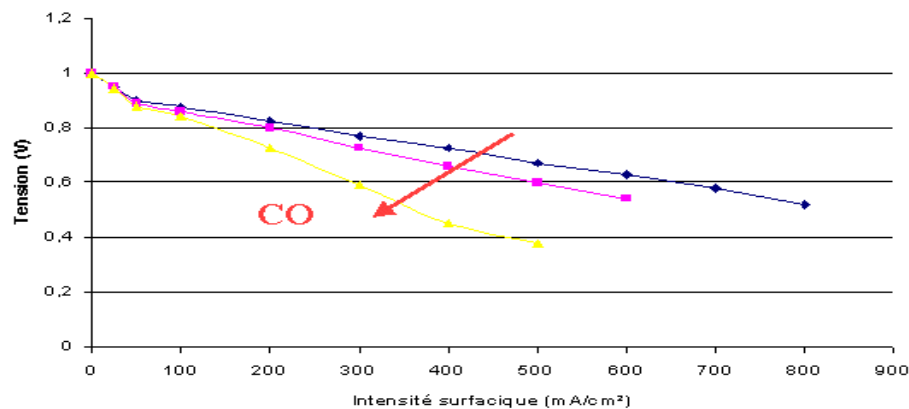


Figure 1.5 : Influence du CO sur la caractéristique "tension-courant " courbe typique

Le catalyseur est en général fixé sur de très fines particules de carbone. Eu égard au coût du catalyseur (environ 40\$US par gramme), on a intérêt à réduire la masse utilisée et donc à augmenter l'efficacité. On parle d'aire spécifique de l'ordre de 200 à 300 m²/g de platine [BOU2007]. Différentes techniques de déposition existent, projection, pressage, sérigraphie...

1.3.4. Les couches de diffusion ou Backing

Entourant les électrodes, les couches de diffusion ou GDL (gas diffusion layer) ont des rôles multiples de permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes, d'assurer le transfert des électrons vers les électrodes, de faciliter l'évacuation de l'eau et de la chaleur tout en assurant un maintien mécanique. Elles sont à la fois conductrices et poreuses. Elles sont généralement constituées par un feutre en fibres de carbone. On y dépose une fine couche de poudre de carbone.

Les couches de diffusion peuvent être livrées séparément de la membrane ou former un tout selon le fabricant. Ainsi 3M propose des ensembles à 7 couches avec les joints d'étanchéité, la membrane, les couches de diffusion et électrodes anode et cathode.



Figure 1.6 : Membrane GORE avec la couche de diffusion

1.3.5. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires assurent la tenue mécanique, la séparation des réactifs de deux cellules successives et la liaison électrique entre les cellules d'un part et le circuit extérieur d'autre part. Elles ont une épaisseur pouvant varier selon le fabricant de 1 à 10mm et sont souvent faites avec du graphite haute densité ou en métal. L'objectif est de réduire la masse et le volume, en particulier pour les applications embarquées. Les techniques d'élaboration industrielles sont le moulage ou l'emboutissage et plus rarement, sauf pour des prototypes, l'usinage ou la gravure chimique. Une difficulté majeure, outre le coût d'élaboration de ces plaques, est la corrosion.

Les faces constituent des micro-canaux de dimensions de l'ordre de 0,8 à 1mm pour les gaz et pour la récupération de l'eau. La forme exacte de ces canaux est généralement tenue secrète car il s'agit d'un savoir faire propre à chaque fabricant. Les dispositions classiques sont en serpentin, en canaux parallèles ou en combinaison des deux.

A ces plaques s'ajoutent deux plaques terminales à chaque extrémité de la pile, appelés plaques de serrage. Pour assurer la fonction thermique d'évacuation de la chaleur, on peut utiliser des systèmes passifs de radiateur (refroidissement à air) ou actifs avec circulation de liquide caloporteur avec des canaux spécifiques dans les plaques. Cette solution est mise en œuvre dès que la puissance est de l'ordre d'une centaine de watts.



Figure 1.7 : Vue d'une plaque avec des micros canaux

1.4. Caractéristique électrique de la pile à combustible

La figure 1.8 donne une allure typique de la courbe de polarisation, caractéristique tension-courant d'une pile à combustible. On y distingue différentes zones en fonction du point de fonctionnement. Par rapport au point à vide, de nombreuses chutes de tension ou pertes par activation interviennent.

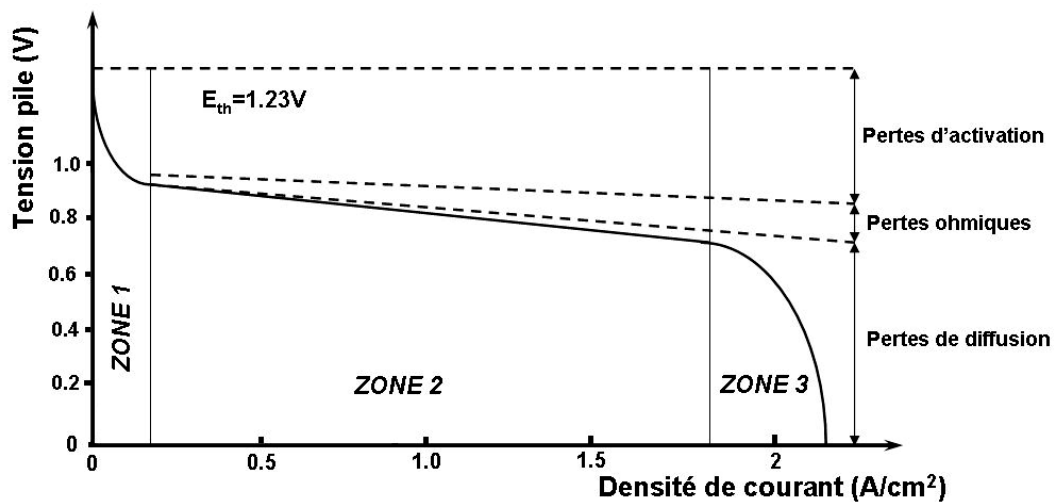


Figure 1.8 : Courbe de polarisation typique [TEK05]

1.4.1. Tension à vide de la pile

La transformation directe de l'énergie chimique (enthalpie libre de réaction ΔG ou énergie de Gibbs) en énergie électrique est réalisée selon l'équation (1.4) [CAN08] :

$$\Delta G = -n.F.E_{eq} \quad (1.1)$$

avec

E_{eq} la force électromotrice à intensité nulle

n le nombre d'électrons.

F la constante de Faraday.

ΔG négatif indique que la réaction est exothermique.

L'énergie de Gibbs peut s'exprimer par l'énergie récupérable, à savoir la variation d'enthalpie moins les irréversibilités soit :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.2)$$

On admet dans les conditions standards (10^5 Pa, 25°C) les valeurs suivantes pour la variation d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie pour une mole de H_2 consommée :

$$\Delta G^o = -237 \text{ kJ} \cdot (\text{mole H}_2)^{-1}, \Delta H^o = -285 \text{ kJ} \cdot (\text{mole H}_2)^{-1}, \Delta S^o = -0,164 \text{ kJ} \cdot (\text{mole H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La tension maximale aux bornes de la pile s'exprime donc en fonction de la température :

$$(E_a - E_c)_{\max} = E_{\text{rev}} = -\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{nF} \quad (1.3)$$

La variation d'entropie étant négative (diminution du nombre de moles), la tension maximale aux bornes de la pile diminue quand la température augmente. Le rendement théorique de la pile, soit le rapport entre E_{rev} et E_{th} , diminue donc lui aussi en fonction de la température.

D'après la loi de Nernst, cette différence de potentiel dépend à la fois des pressions partielles des réactifs, au niveau des sites réactionnels, et de la température [CAN 02] :

$$E_{\text{th}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P}} \right) \quad (1.4)$$

avec $P = 10^5$ Pa et $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1.4.2. Tension en charge de la pile

La tension E_{th} équation (1.1) est le potentiel thermodynamique réversible de la réaction. Du fait des différentes pertes dues aux irréversibilités, la tension de la cellule U_{cell} reste inférieure à E_{th} .

$$U_{\text{cell}} = E_{\text{th}} - \eta_{\text{act}_a} - \eta_{\text{act}_c} - \eta_{\text{diff}} - RI_{\text{cell}} \quad (1.5)$$

avec η_{act_a} et η_{act_c} : les pertes dues aux surtensions d'activation à l'anode et à la cathode (zone 1), η_{diff} : les pertes dues aux problèmes de diffusion et de noyage de la membrane (zone 3) et RI_{cell} : les pertes ohmiques (zone 2).

La puissance de sortie passe nécessairement par un maximum comme le montre la figure 1.9 obtenue avec de l'oxygène pur comme comburant. On peut apprécier également la valeur maximale tout à fait dans la norme de $0,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour une densité de courant très élevée de $1,8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ qu'il est pratiquement impossible d'atteindre pour le moment dans des conditions d'exploitation classiques.

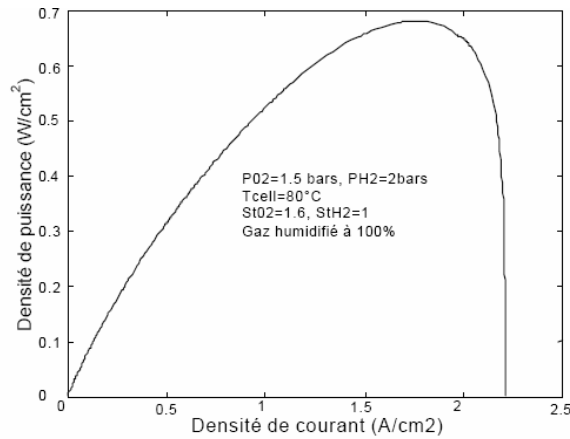


Figure 1.9 : Evolution de la puissance pour une cellule en fonction de la densité de courant [LAC04]

Les chutes de tension appelées également surtensions ou polarisations sont dues à différents phénomènes. La surtension d'activation est liée à l'énergie d'activation des réactions au niveau des électrodes. La plus importante est au niveau de la cathode car la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente. Cette surtension peut être appréciée au moyen de l'équation de Tafel. La surtension de résistance est relatif à la chute ohmique classique dans un circuit. La résistance comprend d'une part celle de la membrane donc de l'électrolyte mais également celle des plaques bipolaires et des plaques d'extrémité. La surtension de concentration met en jeu deux phénomènes, le transport et la diffusion aux électrodes d'une part et le gradient de concentration aux électrodes d'autre part. Les gaz réactifs sont consommés au fur et à mesure et la diffusion dépend de paramètres liés aux matériaux utilisés mais également de paramètres de fonctionnement comme la pression et la température.

Les surtensions de concentration peuvent être calculées à partir des équations de Nernst si on passe d'une concentration initiale $c_{\text{réactif}}^0$ à $c_{\text{réactif}}^*$ à l'interface électrode-électrolyte. La relation fait intervenir un courant limite i_L où la concentration finale est nulle [BOU07].

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (1.6)$$

1.4.3. Influence des paramètres

Une augmentation de la pression a une incidence positive sur la tension de sortie et donc sur la puissance. Cette augmentation ne pose pas de problème côté hydrogène car la source est souvent constituée de bouteilles d'hydrogène à des pressions de l'ordre de 200 bars voire plus. Il n'en est pas de même côté air (la pression différentielle entre anode et cathode est limitée) où il faut mettre en œuvre un compresseur. Celui-ci est gros consommateur d'énergie et ceci pénalise fortement le rendement global du générateur.

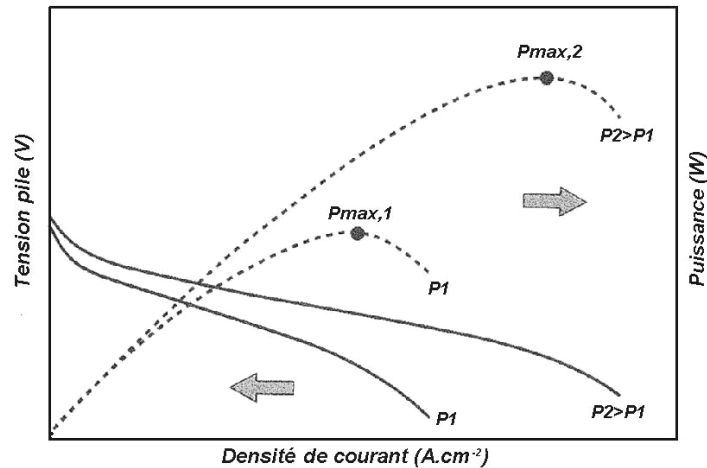


Figure 1.10 : Influence de la pression [TEK05]

La température a un effet inverse et la variation est de $-0,23\text{V/K}$ si l'eau formée est sous forme vapeur. Ceci peut être montré facilement sur la tension à vide à partir de la variation d'entropie.

1.5. Générateur pile à combustible

1.5.1. Stack

Comme on a pu le voir précédemment, une cellule a une tension de fonctionnement normale de l'ordre de $0,7$ volt et la densité de courant peut atteindre 1Acm^{-2} . Le courant de sortie est proportionnel à la surface active. La tension est trop faible pour que l'on puisse connecter directement un convertisseur de puissance. Dans ces conditions il faut mettre en série un certain nombre de cellules.

Les limites sont imposées par des considérations de tenue mécanique. L'assemblage membrane électrode doit être maintenu sur toute sa surface. De ce fait on ne dépasse pas les 600cm^2 . Le nombre de cellules pouvant être mises en série est imposé par la qualité des joints et par la structure des plaques d'extrémité et des tirants qui maintiennent l'ensemble. Il est courant d'avoir une centaine de cellules en série sur le plan électrique mais en parallèle pour l'alimentation des gaz. La longueur du stack dépend du processus d'élaboration des plaques bipolaires.

1.5.2 Auxiliaires

Les contraintes de fonctionnement d'une pile à combustible sont fixées par la température, la pression, la nature du comburant (oxygène ou air) et l'hydratation de la membrane. Ceci signifie que tous ces paramètres doivent être contrôlés conduisant à un certain nombre d'auxiliaires indispensables pour le fonctionnement. Le schéma complet serait celui de la figure 1.11.

La température est régulée en agissant sur le débit dans le circuit primaire d'un échangeur. L'eau ou le mélange caloporteur doit être désionisé pour éviter la conduction par le liquide car

ce dernier circule dans des canaux spéciaux au niveau de la cellule. La chaleur peut être récupérée pour faire de la cogénération même si l'écart de température est faible. Pour certaines applications stationnaires en particulier pour le chauffage, le pilotage de la pile se fait par la chaleur, l'énergie électrique étant un sous-produit qui est renvoyé sur le réseau ou stocké.

En principe l'hydrogène et l'air devraient être humidifiés pour que la membrane fonctionne dans de bonnes conditions. En pratique, souvent l'air seul est humidifié. Le taux d'humidification dépend du point de fonctionnement puisque le fonctionnement de la pile génère de l'eau. Nous reviendrons plus loin sur le problème de la gestion de l'eau pour éviter d'une part que la membrane ne soit sèche ou qu'il y ait un phénomène de noyage d'autre part.

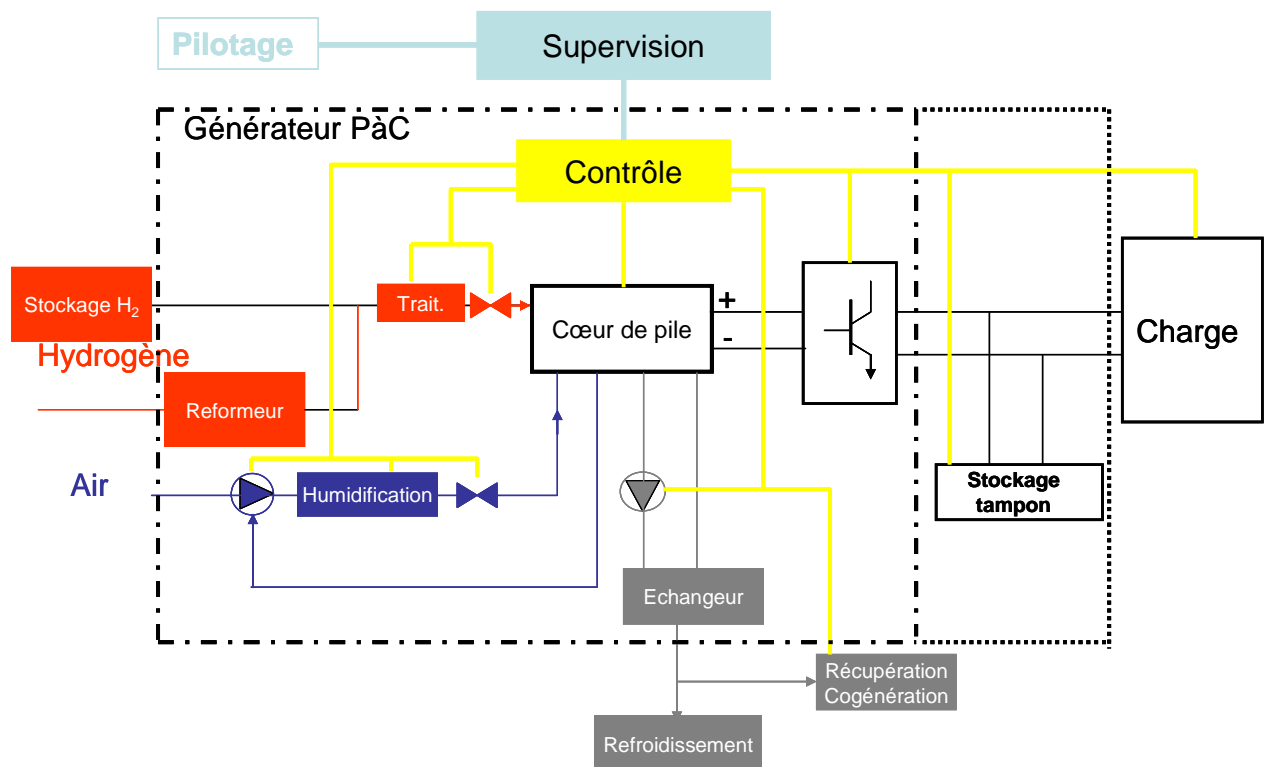


Figure 1.11 : Schéma global d'un générateur pile à combustible dans son environnement

Certaines piles fonctionnent à pression atmosphérique et il suffit d'une soufflante "blower" pour faire passer l'air. La plupart sont conçues pour des pressions de 1 à 1,5 bars relatifs. Le compresseur doit être dimensionné en conséquence en tenant compte des pertes de charges dans les conduits d'amenée mais surtout dans les canaux des plaques bipolaires. Nous serons amenés à tenir compte des variations de pression et des pertes de charge dans notre modélisation. Pour respecter la qualité de l'air, celui-ci doit être absolument exempt d'huile qui boucherait les pores des GDL et électrodes. Les compresseurs fonctionnent tous avec un frottement sec. Le type utilisé (palette, vis, scroll, ..) dépend du débit et de l'écart de pression.

Le convertisseur de puissance permet d'adapter la tension de sortie de la pile à celle de la charge par un convertisseur continu-continu ou continu-alternatif. Cette électronique de

puissance fait que le courant délivré par la pile n'est plus parfaitement continu mais présente des harmoniques.

1.6. Conclusion sur les PEMFC

Les PEMFC présentent des atouts indéniables, un électrolyte solide, un rendement pouvant aller jusqu'à 60% pour la pile et 40% pour le système, une bonne dynamique et une température de fonctionnement basse. Certains inconvénients sont liés à cette faible température comme la forte sensibilité au monoxyde de carbone. L'hydratation des gaz et de manière générale la gestion de l'eau constitue un défi qui prend toute son importance aux très faibles températures (en dessous de zéro degré Celsius). Les conditions de fonctionnement en période hivernale sont d'ores et déjà envisagées par une équipe de chercheurs au sein de l'Institut FC-Lab.

Indépendamment du problème de disponibilité et d'alimentation en hydrogène, de nombreux points restent à traiter :

- le coût. En l'état actuel, les trois composants onéreux d'un stack sont la membrane, le catalyseur et les plaques bipolaires. Au niveau du système, le compresseur est un élément délicat eu égard aux fortes contraintes qui sont imposées.
- La masse et le volume. La densité volumique massique visée est de 1kW/kg et 1,5kW/l pour les applications embarquées. Ceci passe nécessairement par des plaques métalliques qui doivent être facilement élaborées mais aussi être insensibles aux attaques chimiques des différents gaz et de l'eau formée.
- La durée de vie. Elle peut atteindre des durées importantes pour des fonctionnements avec de l'hydrogène et de l'oxygène purs et en conditions parfaitement stabilisées (essais en laboratoire pour de faibles surfaces). Il n'en est pas de même lorsque le stack est alimenté en air et fonctionne intégré dans un système sur un profil de charge [WAH07]. La durée de vie est actuellement de l'ordre de 1000 heures.
- La gestion thermique, la gestion fluidique et la gestion de l'eau. La gestion thermique ne concerne pas uniquement la température du stack mais également celle des gaz en entrée de pile et leur point de rosée pour éviter des phénomènes de condensation qui gêneraient la circulation des gaz. Ces phénomènes sont également liés aux débits et pressions.

Nous nous intéresserons par la suite essentiellement à ce dernier point avec l'objectif de modéliser ce qui se passe dans les canaux en fonction des différents paramètres (débit, pression, température et degré d'humidité). Une première tâche est d'analyser la bibliographie disponible dans le domaine.

1.7. Modélisation des différents processus

1.7.1. Dans la membrane

Dès le départ une attention particulière a été accordée à la modélisation des transferts dans l'électrolyte de membrane parce que ce composant de la PEMFC est tout à fait différent des électrolytes utilisés dans d'autres systèmes de piles à basse température. Un élément très

important qui détermine le fonctionnement de la PEMFC, est sa dépendance du contenu en eau et sa conductivité protonique. Le profil d'eau établi à travers et le long de la membrane à l'état d'équilibre est ainsi un important élément pour sa caractérisation. Ce profil est déterminé alternativement par combinaison de plusieurs éléments du flux, y compris le flux électro-osmotique, la diffusion de l'eau et sa perméabilité hydraulique. Une description mathématique du transport d'eau dans la membrane exige la connaissance des influences détaillées sur ses paramètres. La modélisation du transfert d'eau dans une pile à électrolyte polymère a été abordée à divers niveaux et par plusieurs groupes, en particulier Verbrugge [VER90], Verbrugge et Hill [VER90a], Hill et Verbrugge [HIL91] qui ont effectué une large modélisation des propriétés de transport en ionomères immergés de perfluorosulphonate (PFSA), basée sur la théorie de solutions diluées.

Fales [FAL86] a rapporté une cartographie isotherme de l'eau, basée sur la perméabilité hydraulique et la résistance électro-osmotique. Bien que les conditions d'humidification de membrane aient été atteintes, Fuller et Newman [FUL93] ont appliqué la théorie de solution concentrée et ont utilisé les premières données, limitées, trouvées dans la littérature sur des propriétés de transport pour produire une description générale de transport de l'eau dans des membranes de cellules.

Springer [SPR91] fut le premier à proposer l'utilisation du Nafion dans un modèle. Il a ainsi prouvé son intérêt dans une modélisation de la diffusion expérimentale, du coefficient de traînée électro-osmotique de l'eau pour un profil équilibré ainsi que pour la conductivité protonique résultante dans la membrane d'une PEMFC en fonctionnement.

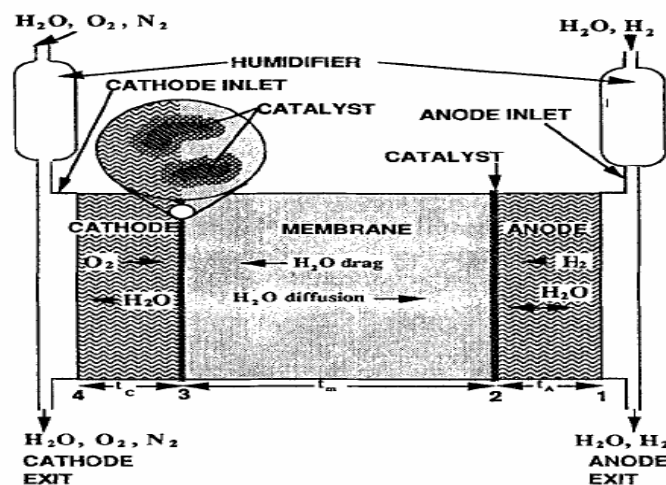


Figure 1.12 : Schéma du modèle de transfert d'eau après Springer [SPR91].

La distribution de l'eau dans une PEMFC à l'état d'équilibre (à courant constant) a été calculée dans ce modèle en considérant que l'eau traverse cinq régions de section unitaire. Pour cela, les travaux ont été effectués sur deux canaux d'admission, deux électrodes de diffusion de gaz, et la membrane de Nafion. La cellule a été considérée comme isotherme. L'écoulement de l'eau dans les canaux d'admission a été introduit dans le modèle à la température des humidificateurs externes de gaz. L'inter-diffusion des gaz par la couche poreuse a été calculée en utilisant les équations de Stefan-Maxwell avec une correction de Bruggeman pour tenir compte de la porosité des électrodes. On a considéré que le flux d'eau dans les électrodes est exclusivement sous forme vapeur. Les résultats rapportés lors de cette étude ont montré de faibles flux nets d'eau liés au courant de cellule. Ces flux nets d'eau par

protons sont moins significatifs que le coefficient d'électro-osmose. C'est un effet opposé à la rétro-diffusion qui, lors du fonctionnement de la pile, tend à baisser le flux net à travers la cellule bien en dessous du niveau de la résistance protonique.

Quelques analyses ont été faites sur ce profil par Springer [SPR93]. La dépendance du coefficient d'électro-osmose à l'égard de la teneur en eau de la membrane est supposée linéaire, la correspondance à la résistance à la teneur en eau étant nulle. Ceci explique pourquoi l'eau doit être fournie à la cathode dans la plupart des cas. Ce travail suppose qu'il n'y a pas d'écoulement d'eau liquide dans les électrodes.

Cette condition a été traitée en détail par Bernardi et Verbrugge [BER92] en tant qu'élément d'un modèle mathématique détaillé pour la PEMFC. Les résultats de leurs calculs sont basés sur des perméabilités hydrauliques mesurées pour la membrane et les électrodes. À une faible densité de courant (105 mA.cm^{-2}), le transfert d'eau dans la cellule se produit de la cathode vers l'anode ; à des densités de courant élevées, l'eau produite à la cathode est largement suffisante pour satisfaire l'hydratation de la membrane. Eikerling et Kornyshev [EIK98] ont développé un modèle mathématique mono dimensionnel. Dans leur modèle, des équations phénoménologiques de transport couplées, la conductivité, la perméabilité et le coefficient de traînée électro-osmotique dépendent de la teneur en eau locale. Grâce à leur modèle, ils ont étudié les effets des paramètres de la membrane sur le profil courant-tension.

Lee [LEE98] a décrit les processus de transfert et les caractéristiques électriques d'une MEA⁹ de PEMFC. En outre, il a présenté une technique pour modéliser numériquement le fonctionnement électrochimique d'une membrane développée spécifiquement pour être mise en application en tant qu'élément d'un modèle numérique d'une pile. Il a prouvé que les modèles développés en utilisant les résultats de ce modèle conduisent à des résultats en accord avec les expérimentations.

Singh [SIN99] a développé un modèle théorique pour simuler les phénomènes de transport dans une PEMFC. L'objectif de ce modèle 2D est basé sur les effets bidimensionnels des paramètres négligés dans des études précédentes. Le travail est motivé par la nécessité de comprendre les procédés de transport dans la pile afin d'améliorer la gestion de la chaleur et de l'eau, et pour alléger des limitations de transport de masse. Le modèle tient compte de la diffusion du carburant humidifié (H_2 et H_2O_{vap}) et du gaz oxydant (O_2 , N_2 et H_2O_{vap}) par les électrodes poreuses, du transport convectif et électro-osmotique de l'eau liquide dans les électrodes et la membrane. Le potentiel thermodynamique d'équilibre est calculé en utilisant l'équation de Nernst, et la cinétique de réaction est déterminée en utilisant l'équation de Butler-Volmer.

La méthode de volume fini¹⁰ est utilisée pour résoudre le système d'équations. C'est une méthode numérique de résolution des équations de type non-linéaires. Contrairement à la méthode des différences finies qui utilise des approximations de dérivées, la méthode des volumes finis utilise comme la méthode d'éléments finis, des approximations d'intégrales. On résout les équations aux dérivées partielles de manière approchée sur un maillage. Ce maillage est constitué de volumes finis. Les volumes finis sont des petits volumes en 3D, des surfaces en 2D, des segments en 1D) dont la réunion forme le domaine d'étude. Les volumes finis peuvent être construits autour des points d'un maillage initial, mais pas nécessairement.

⁹ Membrane Electrode Assembly.

¹⁰ Numerical heat transfer and fluid flow de Suhas V. PATANKAR, University of Minnesota, USA

Les méthodes de volumes finis ont été mises au point initialement pour des lois de conservation, mais des développements récents permettent à présent de les utiliser pour des équations elliptiques et paraboliques. Ces équations aux dérivées partielles contiennent des termes de divergence. Les intégrales de volume d'un terme de divergence sont transformées en intégrales de surface en utilisant le théorème de flux-divergence. Ces termes de flux sont ensuite évalués aux interfaces entre les volumes finis. On utilise une fonction numérique pour faire une approximation des flux aux interfaces. Comme le flux entrant dans un volume donné est égal au flux sortant du volume adjacent, ces méthodes sont conservatives, ce qui est particulièrement important lorsqu'on résout des lois de conservation. Un autre avantage de la méthode des volumes finis est qu'elle est facilement utilisable avec des maillages non-structurés. En effet, la formulation d'une méthode des volumes finis ne tient aucun compte de la complexité du maillage, pour ce qui est de la discrétisation des lois de conservation. En revanche les caractéristiques géométriques du maillage peuvent jouer un rôle déterminant pour ce qui est des flux diffusifs.

Le modèle est validé par des données expérimentales disponibles ; des simulations numériques sont présentées pour les cas 1D et 2D isothermes. Les résultats indiquent que la chute de potentiel à la cathode due à la réaction d'oxygène est croissante avec la densité de courant. Les simulations prouvent également que la bidirectionnalité a un effet significatif sur la gestion de l'eau et sur quelques aspects de la cellule. En particulier, les flux d'eau à l'anode et à la cathode changent considérablement le long des canaux, et deux nouveaux régimes de transport transitoire d'eau sont indiqués par les simulations 2D. Les influences de la configuration d'écoulement et de la porosité d'électrode sur la cellule sont également discutées.

Gurau [GUR98] a développé un modèle mathématique 2D, non-isotherme, d'une cellule complète. Pour prendre en compte les vraies distributions de concentration le long de l'interface entre le diffuseur de gaz et la couche de catalyseur, des équations de transport sont résolues simultanément pour le domaine comprenant le couplage des canaux de gaz, du diffuseur, de la couche de catalyseur et de la membrane. Le modèle schématique pour des milieux poreux est utilisé pour les équations décrivant des phénomènes de transport dans la membrane, couches de catalyseur et diffuseurs de gaz, tandis que les équations de Navier-Stokes, de transport d'énergie, de concentration d'espèces et de continuité sont résolues dans les canaux de gaz. Par une résolution des équations de transport utilisant la même méthode numérique (transport dans des milieux poreux), on peut ainsi traiter les domaines de couche de diffuseur-catalyseur, de canal-gaz en intégralité, et éviter des conditions aux limites arbitraires à leurs interfaces. La distribution de fraction molaire d'oxygène à la cathode est étudiée pour différentes valeurs de la densité de courant dans la zone diffuseur-canal. Des influences des conditions d'entrée de gaz dans le canal ainsi que de la porosité du diffuseur sont également analysées dans cette étude.

1.7.2. Pertes dans les électrodes

Différentes approches sont possibles dans la modélisation complète de la PEMFC. L'une consiste à modéliser complètement les pertes dans tous les composants de la cellule, y compris celles des électrodes en général et dans la membrane en particulier. Une approche commune consiste à utiliser pour le diagnostic, la courbe de polarisation de la cellule. Cependant, si un essai rigoureux du modèle doit être effectué, plusieurs courbes de polarisation enregistrées sous différentes conditions de fonctionnement devraient être utilisées dans le modèle.

Ticianelli [TIC88] a décrit la courbe de polarisation de la PEMFC en utilisant trois paramètres, densité de courant d'ORR¹¹ à 0,9 V, pente de Tafel (constante), et une résistance efficace qui rassemble tous les effets de résistance de membrane plus tous les différents transports de masse et les pertes à la cathode. Bien que des courbes de polarisation puissent être analysées par cette approche en excluant le domaine à forte densité de courant, elles ne peuvent pas renseigner sur la nature et/ou l'importance des pertes de cathode.

En revanche, le travail de modélisation de Verbrugge et Bernardi [VER92] donne des détails qui pourraient contribuer à l'analyse des pertes dans la PEMFC en employant un modèle pour la cellule complète. Ce modèle traite en profondeur l'électrocatalyse et les procédés de transport dans le gaz, la phase condensée dans la cathode ainsi que les limitations ioniques et électroniques de conductivité dans la membrane et dans les électrodes. L'approche unifiée et détaillée de ce type de modèle est élégante et a l'avantage du traitement simultané de toutes les sources possibles de pertes dans la PEMFC.

En utilisant le modèle semblable à celui de Springer [SPR93], Eikerling et Kornyshev [EIK98] ont présenté des résultats analytiques de couche de catalyseur pour quatre situations différentes : faible courant, diffusion rapide de l'oxygène, transport rapide de protons et densité de courant élevée. Ils ont étudié les effets des paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène, l'épaisseur de couche de catalyseur, la largeur et la position de la fraction active de la couche et la pression partielle de l'oxygène sur le catalyseur.

Par ailleurs, You et Liu [YOU93] ont développé une méthode de relaxation pour résoudre numériquement les équations régissant la couche de catalyseur et ont présenté une étude paramétrique pour les influences de surtension, conductivité de proton, porosité et superficie de catalyseur.

Fuller et Newman [FUL93] ont développé un modèle mathématique 2D pour étudier la gestion de l'eau et de la chaleur, ainsi que la diffusion des gaz dans la PEMFC. On suppose que le gaz en dehors de l'électrode de diffusion est uniforme en composition à travers le canal.

Le modèle de Nguyen et White [NGU93] est basé sur le canal de gaz en considérant une distribution linéaire de concentration dans celui-ci. L'influence de la teneur en eau liquide sur la conductivité ionique et l'enthalpie due au changement de phase sont pris en considération, mais la température est considérée constante dans les matériaux et le transfert thermique par conduction dans la phase gazeuse est négligé. La concentration en eau, la température, les pressions et profils partiels de densité de courant le long des canaux de gaz, des pertes de tension dues aux réactions dans la cellule y sont ainsi présentées. Un autre modèle de Yi et Nguyen [YI98] a été proposé pour tenir compte du transport convectif de l'eau à travers la membrane par un gradient de pression, de la distribution de la température dans la phase solide le long du canal, et du transfert de la chaleur par convection naturelle. Pour cela des échangeurs de chaleur sont pris en co-courant puis en contre-courant. Les résultats prouvent que la performance de la PEMFC pourrait être améliorée par l'humidification d'anode. La différence de pression positive entre la cathode et l'anode permet d'augmenter le taux de transport de l'eau à travers la membrane. Les résultats prouvent également que le transfert efficace de la chaleur est nécessaire pour empêcher la déshydratation de la membrane.

¹¹ Oxydo Reduction Reaction

Bulten [BUL98] a développé deux approches modifiées de linéarisation de la couche mince¹² et des modèles d'agglomérat¹³ pour étudier la couche active afin de tenir compte des effets de diffusion à travers la zone d'électrolyte. La validation de ces modèles est vérifiée et discutée par comparaison avec la solution numérique directe des équations de transfert par la méthode des éléments finis.

Wang [WAN01] a étudié analytiquement et numériquement l'écoulement diphasique et le transport des réactifs et des produits à travers la cathode d'une PEMFC. Des régimes simples et diphasiques de la distribution et du transport de l'eau sont classifiés par une densité de courant locale correspondant à l'apparition de l'eau liquide à l'interface de la membrane de cathode. Lorsque la cellule fonctionne au-dessus de la densité de courant utilisée, l'eau liquide apparaît.

Un modèle thermique pour une pile de 35 kilowatts du type V. de Ballard a été développé par Amphlett [AMP96] en effectuant le bilan de masse et le bilan énergétique. Ce modèle thermique a été couplé à un modèle électrochimique précédemment développé liant la puissance produite par la pile et la température de pile à la quantité et au mode de déplacement de la chaleur produite. Ce modèle électrochimique calcule le rendement de puissance d'une pile PEMFC par la prévision de la tension de cellules comme fonction complexe du courant de fonctionnement. Préalablement, un modèle dynamique global équilibré (modèle électrochimique couplé au modèle thermique) est développé.

1.7.3. Modèles de membrane

Un modèle mathématique est présenté par Baschuk et Li [BAS00] pour le fonctionnement d'une PEMFC simple. Il incorpore tous les processus physiques et électrochimiques fondamentaux se produisant dans la membrane électrolyte, couche de catalyseur de cathode, support d'électrode et canal de gaz. Une des spécificités de ce modèle est qu'il inclut l'effet du degré variable d'humidification de la couche de catalyseur de cathode et la région de support d'électrode de cathode sur le fonctionnement de cellules. Les prévisions du modèle sont comparées aux résultats expérimentaux existant dans la littérature et un excellent accord a été démontré entre les résultats du modèle et les données mesurées pour les courbes de polarisation de cellules.

Thampan et al. [THA01] ont décrit la structure et le fonctionnement de la PEMFC considérée comme réacteur de membrane et ont développé un modèle analytique de transport réactif. Les principales investigations sont que la résistance de transport aussi bien que la chute ohmique sont négligeables dans la couche de catalyseur.

Pour un état complet d'équilibre, le modèle numérique d'une PEMFC a été étudié par Siegel et al. [SIE04]. Ce modèle 2D inclut le transport de l'eau liquide dans les électrodes poreuses ainsi que le transport des espèces gazeuses, protons, énergie, et l'eau dissoute dans la membrane polymère. La cinétique électrochimique est modélisée avec des équations adaptées à une structure de couche active. Certaines des propriétés physiques utilisées en construisant le modèle sont déterminées expérimentalement pour une membrane électrolyte. Des résultats expérimentaux obtenus pour la membrane servent à valider ce modèle numérique. Ces résultats sont ensuite présentés pour illustrer l'importance du transport de l'eau dans les sections poreuses de la cellule et dans les régions de polymère de la membrane.

¹² Réseau de nanoparticules uniformément réparties sur une surface.

¹³ Réseau de nanoparticules uniformément réparties dans un volume.

Ge et Yi [GEY03] ont étudié un modèle 2D, employé pour décrire l'effet du mode d'écoulement (co-courant et contre-courant) comme conditions opératoires. L'effet de l'eau liquide sur le transport d'une couche de diffusion de cathode dans la région diphasique est pris en compte. Le modèle prévoit que les gaz secs de réactifs peuvent être intérieurement bien humidifiés pour maintenir le rendement élevé lorsque la PEMFC fonctionne en mode contre-courant sans humidification externe. Le mode contre-courant ne présente aucun autre avantage tandis que les gaz de réactifs sont par contre hautement humidifiés ou saturés. Comparé au mode co-courant, le mode contre-courant améliore la distribution de densité de courant avec une humidité sèche ou basse. Les effets de couplage de la diffusion massique et du gradient de température sur la distribution de l'eau dans la membrane sont pris en compte. Des équations de transport en co-courant avec divers états de frontière sont résolues par la méthode des différences finies ou de volume de contrôle. Les prévisions montrent que, dans les conditions de température fixe, la concentration en eau de la cathode, l'effet de la température de cathode sur l'eau sont significatives. L'augmentation de la température de la cathode peut entraîner une augmentation de la déshydratation de la membrane. Les effets de la température d'anode sur la gestion de l'eau dans la membrane sont également examinés. On constate que la température a un impact considérable sur la teneur en eau de la membrane. En outre, la densité de courant élevée peut causer des irrégularités dans la distribution de la température dans la membrane.

1.8. Modélisation CFD¹⁴

1.8.1. Modélisation au niveau diffuseur

La plupart des modèles discutés ci-dessus sont basés sur l'équation de Stefan-Maxwell pour étudier la diffusion de gaz à travers le diffuseur. Leur domaine d'étude n'a pas pris en compte l'écoulement dans le canal de gaz. Puisque le diffuseur de gaz est très mince, l'écoulement dans le canal a une grande influence sur le transport de gaz. En outre, la convection est le mécanisme de transport prépondérant dans le canal fluide.

Gurau [GUR98] a présenté l'approche d'abord unifiée en couplant l'équation d'écoulement et de transport régissant le canal et le diffuseur de gaz, en y introduisant l'équation de la couche de catalyseur et de la membrane. Les auteurs ont trouvé une distribution non linéaire de fraction molaire d'oxygène le long de la direction du canal d'écoulement, ce qui est différent des prédictions du pseudo-modèle 2D de Nguyen et White [NGU93]. Ils ont mis en évidence les concentrations en oxygène et en eau dans le canal de gaz et le diffuseur et ont étudié les influences de quelques paramètres comme la porosité, la température et la vitesse du liquide sur les rendements de cellules.

Um [UM00] a proposé un modèle semblable à celui de Gurau [GUR98]. Il a prêté une attention particulière à l'état de saut d'oxygène à l'interface de couche de diffusion/catalyseur, en utilisant la loi de Henry pour expliquer la différence de concentration en oxygène entre la phase liquide et la phase gazeuse. Il a ensuite étudié l'influence de la dilution d'hydrogène sur la courbe de polarisation et a constaté que la tension de cellules diminue quand le gaz de reformage est utilisé.

Wang [WAN00] a analytiquement et numériquement étudié l'écoulement diphasique dans la cathode d'air pour la PEMFC. Il a classifié quatre régimes de transport et de distribution de

¹⁴ Computational Fluid Dynamics.

l'eau à la cathode (alimentée en air) d'une PEMFC et a présenté quelques résultats intéressants d'écoulement et de transport diphasiques. Ses conclusions peuvent toutefois être considérées comme imprécises parce que le modèle n'a pas pris en compte l'influence de la couche de catalyseur, de la membrane et du côté anode.

Un modèle numérique non-isotherme 3D d'une PEMFC a été développé par Berning [BER02]. Il prend en compte une cellule complète avec la MEA et les canaux d'écoulement et de distribution de gaz. Excepté le changement de phase, le modèle traduit tous les phénomènes principaux de transport. Il est mis en application dans un code CFD et des simulations sont présentées en détail, en prenant en considération les paramètres physiques ainsi que les concentrations en réactif, sur les densités de courant, les flux de température et d'eau. Les résultats prouvent que des gradients de température significatifs existent dans la cellule, avec des différences de température de plusieurs Kelvins dans la MEA.

Um et Wang [UM00] ont présenté un modèle numérique de la dynamique de la pile pour élucider les interactions 3D entre le transport de masse et la cinétique électrochimique de la PEMFC. Le modèle comporte un sous-modèle détaillé de MEA dans lequel on explique le transfert d'eau dans la membrane avec les propriétés variables de transport. Les résultats des modèles indiquent que la convection forcée induite par l'écoulement améliore sensiblement le transport de masse de l'oxygène à la cathode et l'extraction d'eau de la couche de catalyseur. A des valeurs de densité de courant plus élevées, les transports de masse sont limités dans une section droite de canal par la convection forcée induite par l'écoulement.

Natarajan et Van Nguyen [NAT03] ont étendu un modèle 2D à des distributeurs conventionnels de gaz. Le canal a été discrétisé par des volumes de contrôle mis en série. Un procédé itératif de la solution a été incorporé à chaque volume de contrôle pour déterminer la densité de courant moyenne et la consommation d'oxygène ainsi que la génération correspondante d'eau. Des baisses de concentration dans le canal ont été calculées en tenant compte des débits stœchiométriques et de la solution obtenue à partir des volumes de contrôle précédents. La comparaison des résultats du modèle avec les données expérimentales et le modèle 2D existant, a prouvé que la compatibilité pour les variations de concentration en oxygène le long du canal et son effet sur la densité de courant est critique pour prévoir exactement le rendement de la cathode. Des variations de la densité de courant le long du canal sont fortement influencées par celles de la concentration en oxygène provoquée par la consommation due à la réaction et de la dilution provoquée par évaporation de l'eau.

Dans l'étude de Costamagna [COS01] les équations de transport et d'équilibre sont à la base d'un modèle de simulation qui permet l'évaluation de la distribution des paramètres physico-chimiques dans la structure d'une pile PEMFC. La validation du modèle est présentée et employée pour étudier le comportement du site réactionnel, en se référant plus particulièrement à des conditions critiques de fonctionnement. Les conditions critiques surgissent dans un certain nombre de cas : noyage, séchage et dégradation de la membrane dus aux crêtes de température.

Genevey [GEN02] a présenté un modèle de couche de catalyseur de cathode d'une PEMFC, incorporant certains des dispositifs des modèles pseudo-homogènes actuellement disponibles dans la littérature, en considérant la cinétique de la réaction électrochimique ayant lieu à la surface du platine, le transport des protons à travers les agglomérats de polymère, et le transport de l'oxygène et de l'eau aussi bien dans les pores qu'à travers la membrane de la couche de catalyseur. Des équations de conservation de masse des réactifs et des produits, des courants électriques et ioniques ainsi que de la conservation de l'énergie y sont présentées.

Eaton [EAT01] a proposé un modèle 1D de la membrane d'une PEMFC. La membrane est modélisée en considérant une monophasé et un écoulement multi-espèces. Des équations sont développées pour la conservation des protons et de l'eau, de l'énergie thermique et de la variation du potentiel protonique dans la membrane. Le modèle est résolu en utilisant une approche par différences finies implicites. Les résultats montrent les effets de la densité de courant, du gradient de pression, du flux de l'eau et de la chaleur, de la température, et du potentiel de protons à travers la membrane.

Nguyen [NGU04] a présenté un modèle 3D d'une PEMFC avec des canaux de gaz en serpent. Ce modèle complet explique les phénomènes principaux de transport dans une PEMFC : transferts convectif et diffusif de la chaleur et de la masse, cinétique d'électrode et champs de potentiels. Le couplage de la distribution de surtension d'activation donnée par la courbe de polarisation locale et de la concentration des réactifs rendent ce modèle capable de prévoir la distribution exacte de densité de courant locale. Les résultats de simulation donnent des distributions de courant qui sont sensiblement différentes de celles obtenues dans des études considérant une surtension surfacique extérieure constante.

Le perfectionnement du rendement de la PEMFC par optimisation du système de distribution d'écoulement de gaz est étudié par Hontanon [HON00]. Dans cette étude, les simulations 3D numériques d'écoulement du gaz à l'intérieur de l'assemblage, comprenant la face intérieure de la plaque bipolaire et de l'anode, sont obtenues en utilisant un logiciel commercial FLUENT. La simulation a prouvé que la perméabilité du diffuseur de gaz est un paramètre principal affectant la consommation du gaz de réactif dans les électrodes. L'utilisation du combustible augmente avec la décroissance de la perméabilité du distributeur d'écoulement. En particulier, la consommation de combustible augmente sensiblement lorsque la perméabilité des matières poreuses passe en-dessous de celle de l'anode. Bien que la perméabilité de la canalisation diminue lorsqu'on réduit la largeur des canaux, il est difficile d'atteindre des valeurs inférieures à 1mm en pratique.

Un modèle numérique est développé par Dutta [DUT01] pour prévoir le transfert de masse entre les canaux en serpent dans une PEMFC. Les équations complètes 3D de Navier-Stokes avec multi-espèces sont résolues, et les réactions électrochimiques sont présentées comme termes sources de masse entrant dans le volume de contrôle. Les résultats indiquent que la distribution d'écoulement dans des canaux d'anode et de cathode est sensiblement affectée par les modèles de consommation de masse sur la MEA. Le transport de l'eau est régi par des processus d'électro-osmose et de diffusion. De plus, la perte de charge globale est inférieure à celle prévue pour un écoulement droit et régulier du canal.

Nous avons retenu ce modèle de Dutta pour notre étude à cause de nombreux phénomènes thermiques et de transfert de masse ainsi que de sa simplicité dans la mise en œuvre et dans l'évaluation du transfert avec le logiciel FLUENT. Le modèle peut être utilisé avec une géométrie réelle de canal en particulier avec la géométrie en serpent qui est la plus couramment employée dans la fabrication des plaques bipolaires car elle assure un chemin préférentiel pour les gaz à travers le système. Aucun canal n'est fermé, ce qui rend plus difficile la formation d'un bouchon (en cas d'écoulement diphasique). L'inconvénient de cette géométrie par rapport à d'autres (en plots ou stratifiées) c'est les pertes de charge élevées. Nous tiendrons bien compte de ces pertes de charge dans l'évaluation de nos transferts. Ce modèle nous permettra d'accéder à la prévision des sites réactionnels et de déterminer avec précision les zones de noyage ou de séchage de la membrane. Les résultats seront comparés à

d'autres et compléteront certaines études similaires telles celles menées par Dumercy [DUM05].

1.8.2. Champ d'écoulement stratifié

Dans la plupart des conceptions de PEMFC, les gaz réactifs sont introduits dans la cellule par les canalisations des plaques collectrices du champ d'écoulement de gaz. Il y a différentes conceptions de champs d'écoulement de gaz. Par rapport à la conception traditionnelle du serpentin où les gaz réactifs sont transportés des canaux de gaz aux couches de catalyseur principalement par diffusion, avec l'écoulement stratifié, les mécanismes de transport sont non seulement la diffusion mais aussi la convection forcée, augmentant le transfert de masse des gaz réactifs. La conception de distribution de gaz peut améliorer les taux de transfert de masse des réactifs du canal d'écoulement aux couches intérieures du catalyseur et réduire le noyage d'électrodes dans le diffuseur de gaz à la cathode. Il a par conséquent une densité de courant limite plus élevée et une densité de puissance plus importante que celle produite par la conception conventionnelle de distribution de gaz. Contrairement à la recherche importante conduite sur la PEMFC conventionnelle, la recherche sur la PEMFC avec un champ d'écoulement stratifié est limitée.

Nguyen [NGU96] a validé la première fois l'efficacité de distribution de gaz en comparant expérimentalement les courbes de polarisation dans le cas du champ d'écoulement stratifié avec celles d'un champ conventionnel d'écoulement. Le même groupe [NGU96] a constaté que l'injection directe d'eau liquide utilisée en même temps que le champ d'écoulement stratifié est une méthode extrêmement efficace pour la gestion de l'eau.

Al Kazim [KAZ99] a proposé un modèle simple dit de « simple-component » et a constaté que le champ d'écoulement stratifié peut augmenter la densité de courant limite et la densité de puissance maximale. Le modèle à plusieurs éléments de Yi et Nguyen [YI98] a montré que le débit plus élevé de gaz n'améliore la performance d'électrode que si on emploie une couche de diffusion de faible épaisseur.

Le modèle d'Um [UM00] a décrit l'écoulement 3D dans la cathode et ses influences sur les procédés de transport et de réaction. Les résultats montrent que la convection forcée dans le champ d'écoulement stratifié améliore le transport de masse de l'oxygène, et ils permettent d'expliquer la condensation de l'eau et l'écoulement diphasique gaz-liquide qui est pris en compte.

Le modèle de Kee [KEE04] résout des équations de masse et du moment pour prévoir la chute de pression et l'uniformité d'écoulement dans différents canaux. En formulant le problème sous forme de variables sans dimensions, les solutions sont généralisées en termes de deux groupes adimensionnels. Les résultats sont présentés sous forme graphique, facilitant ainsi leur application sans nécessité de résoudre le modèle pour chaque application particulière.

Chen [CHE04] a entrepris une étude sur les effets des géométries de couche de diffusion et distributeur d'écoulement. En appliquant un modèle 2D de transfert de masse, les effets de friction de la largeur de canal, le nombre de canaux, la porosité de la couche de diffuseur et la surtension de surface de la couche de catalyseur, ainsi que la densité de courant résultante sont étudiés. Le rendement des cellules est évalué par les courbes tension-densité de courant.

Li [LI03] a développé un modèle 3D numérique associant les transferts de chaleur et de masse et la réaction électrochimique dans une PEMFC. Il a simulé une PEMFC miniaturisée avec

des canaux d'écoulement complexes. Le calcul numérique est basé sur la méthode des volumes finis. Les équations régissant l'écoulement et le transfert de masse et de chaleur sont couplés aux réactions électrochimiques et sont résolues simultanément. La chaleur latente de la condensation de la vapeur d'eau dans le canal de cathode a été prise en compte. Les périmètres des plaques bipolaires sont également inclus dans le domaine numérique pour expliquer leur effet sur la conduction de la chaleur. La PEMFC miniaturisée a une MEA serrée par deux plaques bipolaires en laiton gravées à l'eau forte avec un certain nombre de canaux de gaz de section carrée de 250 μm côté.

L'influence de l'humidité de gaz d'anode sur le rendement de la cellule est étudiée par la prévision du modèle. Al Kazim [ALK03] a employé un modèle mathématique 2D pour étudier les effets de différents paramètres (densité de courant, porosité, fractions massiques des gaz, température d'entrée des gaz, pression...) sur le rendement de la PEMFC avec le champ d'écoulement stratifié. Les résultats théoriques illustrent l'importance d'augmenter la porosité de la couche de gaz-diffusion pour obtenir une performance plus élevée des cellules. De même, une augmentation de la fraction molaire, de la pression de fonctionnement ou de la température de l'oxygène, de la surface de la couche de diffusion de gaz de cathode, mènent à une plus grande performance globale de la cellule.

Pour étudier le flux des fluides, le transport des espèces et la réaction électrochimique dans la PEMFC avec des champs d'écoulement stratifié, un modèle mathématique 3D équilibré a été décrit par Hu [HU04]. Les caractéristiques multidimensionnelles d'écoulement des espèces et les distributions courantes sont calculées par une méthode basée sur la technique de volumes de contrôle. En conclusion, les résultats expérimentaux tirés de la littérature et les courbes de polarisation prévues sont comparées pour évaluer le modèle numérique utilisé.

1.8.3. Modélisation du catalyseur

Afin d'essayer d'imiter aussi étroitement que possible la composition et la structure de la cathode, Uribe et ses collègues [URI92] ont appliqué un film de Nafion à des microélectrodes de platine afin d'étudier le taux de l'ORR en fonction des états de température et d'humidification.

Mukerjee et Srinivasan [MUK93] ont démontré l'augmentation d'activités d'ORR avec certains alliages de platine utilisés au niveau de la cathode. Johnson [JOH01] a effectué une modélisation d'une PEMFC avec une approche thermodynamique. Pour valider le modèle, un banc d'essai a été construit. Il permet également d'évaluer la performance de la pile. Des efficacités de l'ordre de 48 % et de 55 % ont été obtenues.

Daud [DAU04] s'est impliqué dans la méthode d'analyse par spectroscopie par rayons X d'électrodes de MEA fabriquées, commercialisées et disponibles. Un modèle mathématique simple utilisant les résultats expérimentaux obtenus, a été développé pour déterminer les meilleures conditions de fonctionnement. On a remarqué qu'une bonne adhérence du catalyseur sur la membrane a été obtenue par pressage à chaud lors de la fabrication.

Un modèle a été développé par Farhat [FAR04] pour étudier l'effet de la dimension particulière de catalyseur, du chargement, de l'utilisation et de la distribution des composants dans la couche de catalyseur. Le modèle prévoit une grande augmentation de l'échange de

courant et du potentiel de cellules avec une réduction correspondante de polarisation d'activation lorsque la dimension particulière de catalyseur diminue à quelques nanomètres.

L'effet des niveaux bas d'oxyde de carbone sur le fonctionnement de PEMFC a été étudié par Gottesfeld et al.[GOT87]. Pour la première fois, il a décrit les effets des niveaux de CO dans une alimentation H₂ (anode) variant entre 5 et 100 ppm ; la PEMFC dispose de diffuseurs de gaz anodiques avec un catalyseur en platine avec une densité de l'ordre de 0,45 mg.cm⁻². On constate que de faibles niveaux d'oxyde de carbone peuvent produire des pertes graves de rendement dans la PEMFC. On justifie cela par l'affinité très élevée de la molécule de CO avec le platine à une température relativement basse de fonctionnement.

Une autre manière d'augmenter la tolérance de CO est d'employer un catalyseur d'anode en alliage de platine. Une telle amélioration de la tolérance a été montrée en particulier aux densités de courant faibles de cellules, considérant qu'elle est plus significative d'autant qu'on observait toujours des pertes à des densités de courant plus élevées. Schmidt [SCH97] a proposé d'ajouter du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ dans l'humidificateur pour réduire l'influence du CO sur le catalyseur. Dans les conditions de fonctionnement des cellules de la pile, l'oxygène peut être produit selon la condition suivante :



Il est facile de stocker le peroxyde d'hydrogène liquide séparément dans un réservoir et de l'ajouter à l'humidificateur d'anode.

1.9. Transport dans la membrane

1.9.1. Absorption de l'eau

L'absorption d'eau dans la membrane a fait l'objet de nombreuses études. On note au cours de ces études, qu'il y a des différences significatives dans l'absorption d'eau liquide ou vapeur par la membrane. Huba [HUB79] a rendu compte de la sorption d'eau à la température ambiante des membranes de Nafion 120, prouvant que 16,5 molécules d'eau par groupe de sulfonates sont absorbées par la membrane sous forme protonique.

Eismann [EIS86] a étudié la sorption d'eau par les membranes immergées. Elle dépend fortement de la masse molaire équivalente (M_i). Lorsque la masse molaire équivalente est plus basse (M_i = 597 kg.mol⁻¹), la membrane est sans aucun doute au bord de la dissolution ; l'absorption de l'eau est à un niveau de presque 550% de la masse sèche de polymère. Pour une masse molaire équivalente M_i comprise entre 850 et 950 kg.mol⁻¹, l'absorption d'eau est plus modeste, approximativement de 25% à 40% de la masse sèche.

Rieke et Vanderborgh [RIE87] se sont focalisés sur la dépendance de la température de sorption d'eau en fonction de la vapeur d'eau saturée. Ils ont surveillé le transfert d'eau par une méthode de spectroscopie infrarouge et ont prouvé que la teneur en eau dans une membrane en contact avec la vapeur d'eau saturée diminue avec l'augmentation de la température au-dessus de 70 °C approximativement. Quand la prise d'eau est exprimée en terme de rapport du nombre de molécules d'eau au nombre de groupes de sulfonates, les courbes de prise semblent

pratiquement identiques pour les différentes membranes de PFSA¹⁵. Le coefficient élevé d'activité d'eau dans la membrane reflète la nature hydrophobe de l'ionomère.

1.9.2. Conduction de protons

La propriété la plus importante des membranes utilisées dans les cellules de PEMFC est la conductivité protonique élevée qu'elles présentent dans les conditions d'humidification et aux densités de courant typiquement exigées. La conductivité de protons peut être mesurée avec une sonde à travers la dimension d'épaisseur de membrane, ou avec deux électrodes placées sur la même surface principale de la membrane, là où un espacement beaucoup plus grand entre les électrodes peut être utilisé. Les essais de Zawodzinski [ZAW81] ont prouvé que la diminution de conductivité de proton est linéaire avec la teneur en eau.

Quant à Verbrugge [VER92], il a comparé des conductivités protoniques de plusieurs échantillons différents de Nafion immergés dans des solutions d'acide sulfurique à diverses températures. Des conductivités de l'ordre de 0,06 à 0,085 S.cm⁻¹ ont été trouvées pour la membrane de Nafion acide à 22°C. Ces échantillons de membranes acides ont montré une conductivité légèrement plus élevée (0,13 à 0,14 S.cm⁻¹) à cette température. Dans une autre étude, Verbrugge [VER92a] a montré que la résistance de la membrane baisse de l'ordre de 0,2 Ω .cm² lorsque la température varie de 20 à 80°C.

1.9.3. Propriétés de transport de l'eau dans les membranes

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane Nafion et des membranes semblables et sa dépendance à l'égard de la teneur en eau sont les données nécessaires pour l'analyse du fonctionnement des cellules utilisant de telles membranes. La « rétro-diffusion » de l'eau de la cathode à l'anode est un facteur important pour la détermination de l'équilibre en eau. La clarification du profil de l'eau à travers la membrane dans une cellule sous tension exige ainsi la connaissance des coefficients de diffusion de l'eau en fonction de la teneur en eau. Des coefficients de diffusion du gaz et les ions absorbés dans la membrane Nafion ont été estimés en utilisant plusieurs techniques.

Yeo et Eisenberg [YEO77] ont étudié la sorption de l'eau par une galette sèche de Nafion ($M_i = 1155 \text{ kg.mol}^{-1}$) et ont estimé le coefficient d'inter diffusion de l'eau dans la membrane au-dessus de la dynamique de prise d'eau pour une température ambiante variant entre 0 et 99°C. Le nombre de molécules d'eau portées par la membrane par proton quand un courant protonique la traverse est un facteur clé dans la détermination des profils d'eau au cours du fonctionnement d'une PEMFC.

Zawodzinski [ZAW91] a rapporté des coefficients de traînée pour différentes membranes immergées, mesurés par la même méthode que celle employée par La Conti [LAC77]. Cependant des électrodes de PdH (hydrure de Palladium) ont été utilisées pour faire passer le courant protonique de sorte qu'aucune évolution de gaz n'ait lieu compliquant des mesures de changement de volume.

Weng [WEN95] a mesuré le coefficient électro-osmotique de l'eau de deux électrolytes traduisant l'eau transférée à travers la membrane en fonction de la densité de courant pour les

¹⁵ Perfluorosulfonate

températures allant jusqu'à 200° C. Les résultats prouvent que le coefficient de traînée électro-osmotique varie de 0,2 à 0,6 dans la membrane acide, mais il est quasi nul dans une membrane PBI (PolyBenzImidazole) dopée à l'acide phosphorique. Une telle membrane est connue pour sa bonne stabilité thermique et chimique.

1.10. Le fonctionnement d'une cellule de PEMFC

Ticianelli [TIC88] a présenté des résultats expérimentaux de fonctionnement de PEMFC avec une faible densité de platine dans la zone catalytique. Le fonctionnement d'une cellule de pile peut être amélioré par la méthode de fabrication d'électrode, grâce à une membrane Nafion, par augmentation de la pression d'air à la cathode et par une humidification des gaz réactants.

Springer [SPR93] a fait une mesure complète des spectres d'impédance de PEMFC. Ces spectres d'impédance montrent divers effets de transfert de masse et de charge à la cathode. Trois types différents de pertes provoquées par une hydratation insuffisante de cellules, par la conductivité de protons de catalyseur-couche, et par la conductivité de membrane ont été clairement identifiés dans ces spectres d'impédance.

Nguyen [NGU01] a constaté que la performance de la pile peut être augmentée par l'utilisation du champ d'écoulement stratifié. Wood [WOO98] a constaté que le champ d'écoulement stratifié avec l'injection d'eau liquide peut considérablement améliorer le fonctionnement de cellule.

1.11. Quelques études récentes sur la gestion de l'eau

L'humidification et l'assèchement de la membrane d'une pile sont au cœur des problèmes qu'il faudra résoudre. Il y a très peu d'études qui ont été menés dans ce sens et en particulier sur la gestion d'eau liquide dans les structures diffusives de la cellule. L'étude menée dans les conditions d'un régime stationnaire monodimensionnel par Zhingang [ZHI06] et qui a consisté à placer une structure microporeuse entre la GDL et la zone active, montre que le flux d'eau liquide à travers la membrane de diffusion croît avec l'angle de contact et la porosité de la structure et ce, lorsque l'épaisseur du diffuseur décroît. Cela augmente la performance d'extraction d'eau liquide de la cellule. Lorsque l'épaisseur totale de la structure microporeuse (inférieure à 3 μm) et celle de la GDL sont constantes, le flux d'eau liquide augmente considérablement.

La mesure de l'humidification des gaz par utilisation des injecteurs a été menée par Seung [SEU07]. Les différentes conditions opératoires employées pour évaluer la performance d'humidification des gaz sont entre autres, un injecteur, un appareil de contrôle d'eau et un « Duplex Enthalpy Mixer ». Cela consiste à mesurer la température du point de rosée des gaz humidifiés. Il a constaté que la performance de l'humidification est fortement liée à la température de l'eau injectée ainsi qu'aux débits des gaz au cours du processus. Il est arrivé à la conclusion que l'humidité relative de la cellule peut atteindre 45% lorsque la température opératoire est de 65°C dans une large gamme de débit des gaz. Cette valeur peut être obtenue en utilisant un type d'humidificateur spécialement conçu à cet effet et qui pourrait utiliser la chaleur résiduelle du liquide de refroidissement de la cellule.

En examinant l'efficacité de divers matériaux de couche de diffusion de gaz et par le biais du flux de matière sur une gamme de certaines conditions d'exploitation, Dusan [DUS07] a voulu connaître leur apport dans l'extraction de l'eau liquide présente à la cathode. Par visualisation

de l'eau présente dans la cellule, il a obtenu une courbe de polarisation complète ainsi que l'évolution du courant au cours du temps. Il est arrivé à la conclusion que certaines conditions opératoires comme la densité de courant, certaines conditions liées à l'écoulement à la cathode peuvent être définies comme critères afin de connaître l'influence des matériaux dans la gestion de l'eau. A la même densité de courant employée (connue par la production d'eau) les traces de la quantité d'eau dans les canaux cathodiques prouvent que l'eau liquide a été présente dans les pores de la GDL et de la zone active, et cela se traduit par une chute de tension à la sortie. Le transport des gaz peut être inhibé par la saturation en eau des pores de la GDL. L'eau liquide présente dans les canaux se limite dans la plupart des cas dans la région de contact entre les parois latérales et la GDL. La barrière de pression est un facteur important de l'efficacité de transport d'eau dans les canaux de gaz, en particulier pour l'hydratation de la membrane.

Un modèle mathématique a été développé par Sergeï [SER09] pour connaître l'effet de la conductivité thermique et du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la GDL. Différents scénarios sur des types de GDL basés sur la condensation de l'eau dans la structure de la GDL ainsi que la fraction d'eau que la GDL est à mesure d'extraire de la phase vapeur ont été menés. Il a montré que les conditions de condensation de la vapeur et le mode de transport à travers la GDL dépendent fortement de la combinaison du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau et de la conductivité thermique de la GDL.

Dans une étude menée par Turhan [TUR09], sept différentes configurations d'écoulement ont été testées dans des conditions d'entrées humides et sèches, utilisant la méthode d'images par neutrons. Les résultats ont montré l'impact de la configuration de l'écoulement sur le stockage d'eau liquide. Dans certains cas on peut obtenir deux fois le stockage d'eau liquide dans la structure comparé à d'autres mais présentant les mêmes performances dans des conditions de basses densités de courant. La fraction d'eau à extraire de la phase vapeur est effectuée à 90% par les composants de la GDL. Cette quantité dépend de l'épaisseur et de la porosité de ses constituants.

L'effet des conditions opératoires telles la charge, la température, l'humidité relative ainsi que les conditions de vieillissement de la membrane sur le pH de l'eau extraite de la cathode et de l'anode a été étudié par Aboubakar [ABO09]. La valeur de pH de l'eau extraite a été mesurée au cours de l'expérience et elle est inférieure à 1, dans des conditions de basses température et humidité relative. L'augmentation de la valeur de la charge, de la température ou de l'humidité relative est une conséquence de l'augmentation de la mesure du pH excepté dans des conditions de basses température et humidité relative. Cela signifie que l'eau obtenue dans ces conditions est acide compte tenu de la valeur du pH que l'on mesure. Ainsi la mesure du pH peut être directement corrélée par les conditions opératoires de la cellule.

Utilisant la méthode de Boltzmann dite "lattice Boltzmann method" (LBM), un calcul numérique a été fait pour connaître le comportement dynamique de la condensation de l'eau et de l'écoulement des gaz dans la pile. Une extension a été faite en tenant compte de la porosité des milieux comme la GDL, puis une simulation des écoulements diphasiques avec une large différence de densité des pores des milieux considérés. L'interaction entre les deux phases dans les deux dimensions a été démontrée dans cette étude. La simulation du comportement de l'eau dans l'écoulement des gaz dans les canaux à air avec une GDL simplifiée montrent que la mouillabilité du canal a un effet considérable sur l'écoulement diphasique.

1.12. Comparaison des modèles de PEMFC

Nous avons récapitulé certains modèles de cellule PEMFC, qui ont été comparés entre eux. Mosdale et Srinivasan [MOS95] ont modélisé le fonctionnement et le comportement d'une PEMFC et ont comparé leurs résultats à ceux de Rho [RHO94] et d'Amphlett [AMP96]. Cela leur a permis de prévoir le fonctionnement de la pile PEMFC et de déterminer les caractéristiques de la cellule et de les comparer à celles de la pile de type V de Ballard, 5 kilowatts PEMFC.

Thampan [THA01] a défini le fonctionnement et le comportement d'une PEMFC. Lee [LEE98] a décrit les processus, les pertes, et les caractéristiques électriques d'une MEA de PEMFC et étudié les effets de la température locale, de la pression, des variations de concentration d'humidité et d'oxygène sur le fonctionnement de MEA. Seule l'étude menée par Lee [LEE98] a tenu compte des trois dimensions et de la nature de la cellule. Ils ont également comparé les résultats à ceux de Rho [RHO94],

Lawrence et Margiott [LAW89], Sutton et Vanderburgh [SUT92]. Baschuk et Li [BAS00] ont étudié le fonctionnement d'une PEMFC en modélisant les régions de surtension prévues par les courbes de polarisation de cellules. Ils ont comparé leurs résultats à ceux de Kim [KIM95], Voss [VOS95] et Ledjeff-Hé et Heinzl [LED96]. Hontanon [HON00] a amélioré le fonctionnement de la PEMFC en optimisant le système de distribution d'écoulement de gaz, et a simulé l'écoulement de gaz dans les canaux, pour essayer de comprendre la modélisation de la plaque bipolaire et de l'anode en utilisant le logiciel FLUENT. Ils ont comparé les résultats à ceux de Hentall [HEN99].

1.13. Conclusion

A la lumière de ces précédentes études et compte tenu de la complexité de modéliser entièrement une pile, il apparaît que les phénomènes de transfert de masse et de charge ainsi que la gestion de l'eau dans celle-ci restent fondamentalement un souci majeur ; leurs approches distinctes ne permettent pas non plus de prévoir avec exactitude les mécanismes de noyage et/ou de séchage. Seule une approche locale dans un modèle couplé de cellule nous permettrait d'envisager une explication afin d'apporter une réponse significative à ces phénomènes néfastes pour le bon fonctionnement de la pile. Le choix d'un outil de modélisation pour tenir compte de l'ensemble de ces aspects est tout aussi important. Voilà pourquoi il est plus que nécessaire de présenter une description détaillée du modèle que nous avons utilisé et les équations correspondantes dans le cadre d'une prise en compte et de façon plus élaborée de ces phénomènes. Tel sera l'objectif du chapitre suivant.

CHAPITRE 2

DESCRIPTION DU MODELE

2.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'établir un modèle capable de prendre en compte les phénomènes physiques agissant dans les différents milieux de la pile pour déterminer avec la meilleure précision possible l'état hydrique et thermique de l'ensemble Electrode-Membrane-Electrode.

Les phénomènes physiques actifs rencontrés dans les différentes zones de la pile sont :

- dans l'électrolyte ou la membrane : l'effet Joule.
- dans la zone diffusionnelle : les transports des gaz.
- dans la zone active : la cinétique de la réaction.
- dans les canaux, les écoulements de gaz avec humidification de la cathode.

La modélisation des écoulements dans les canaux et les zones de diffusion par réseau nodal présentée par Dumercy [DUM04] ne permet pas de considérer les chaleurs latentes de changement de phase dans les différentes parties de la pile. Ce modèle zonal, basé sur des résultats expérimentaux décrits ci-après, permet d'identifier les paramètres de fonctionnement de la pile. Il détermine l'évolution des grandeurs en trois points (à l'entrée, au milieu et à la sortie des canaux) tout en considérant des canaux anode-cathode dépliés avec un écoulement co-courant ou contre-courant. En supposant une densité de courant constante dans les électrodes, il admet une variation linéaire des débits molaires des réactifs. En interpolant linéairement la pression entre les mesures d'entrée et de sortie il devient alors possible de calculer l'évolution des pressions partielles comme résultante des variations de pression et de débit.

Le dispositif expérimental utilisé pour déterminer les paramètres de fonctionnement de la pile est décrit dans un rapport complet édité conjointement par l'INRETS¹ et le L2ES². La documentation sur le banc étant classée diffusion restreinte, nous ne donnerons que quelques détails liés aux éléments principaux de celui-ci, en particulier les circuits d'alimentation et les différents organes ou auxiliaires.

2.2. Description du banc d'essai

2.2.1. Présentation du banc d'essai

La validation du modèle que nous développons repose sur la comparaison et la relative convergence de nos simulations avec les résultats des essais réalisés par Dumercy [DUM04]. La présentation du banc d'essai se limitera essentiellement aux éléments d'alimentation du circuit en gaz et en eau ainsi qu'aux auxiliaires. Le banc d'essai permet de tester des piles de

¹ INRETS : Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité

² L2ES : Laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes

types PEM à refroidissement par eau et des puissances électriques inférieures à 1 kW. Des améliorations en automatisation et en puissance apportées au banc permettent la maîtrise de l'hygrométrie à l'anode et à la cathode.

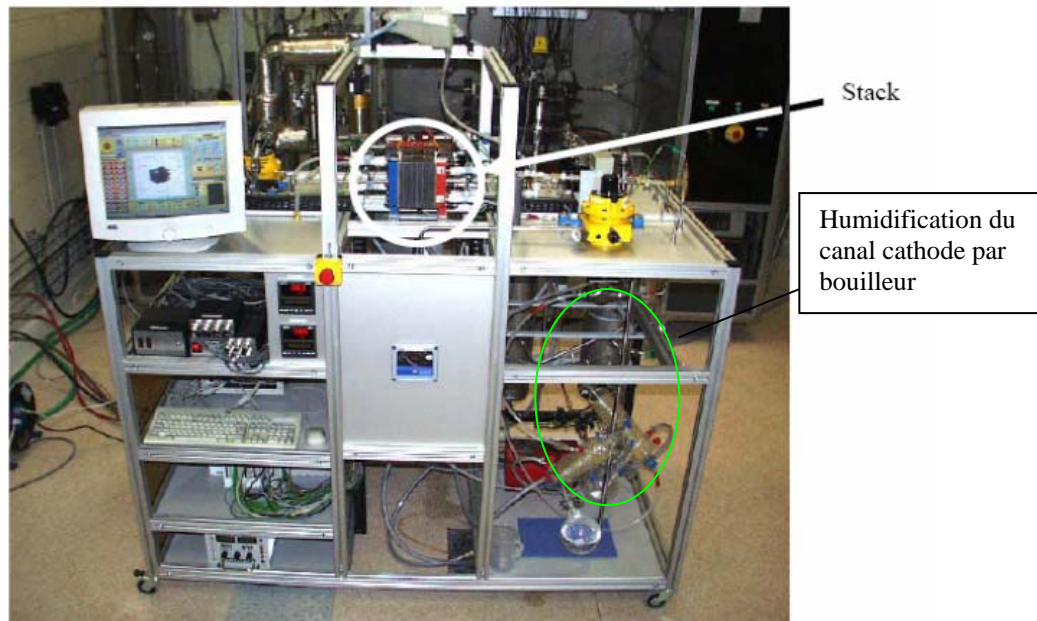


Figure 2.1 : Banc d'essai équipé d'un système d'acquisition de type « Labview » et de ses auxiliaires

2.2.2. Fonctionnement du banc d'essai

Le contrôle du fonctionnement de la pile à combustible nécessite la prise en compte et la maîtrise d'un grand nombre de paramètres physiques tels que la température, les pressions, l'hygrométrie, le courant, la tension et les débits. Pour cela il importe de définir les principaux systèmes de fonctionnement des vannes et de régulation des paramètres du banc d'essai avant de présenter les principaux systèmes d'alimentation cathode et anode.

2.2.2.1. Détail des éléments du schéma global

Les différents auxiliaires sommairement présentés dans ce paragraphe sont représentés sur les figures 2.2, 2.3, et 2.4. Le système de pilotage du banc est réalisé avec le logiciel Labview. Son rôle est l'acquisition des différentes grandeurs mesurées, le contrôle de sécurité, la gestion des automatismes et le pilotage des actionneurs à partir des consignes de l'utilisateur, ou des grandeurs de commande lues dans un fichier.

Des régulateurs de débits (RD) permettent de maîtriser le débit des gaz dans la pile à partir d'une consigne générée par le programme de gestion du processus. Ils sont équipés d'une électrovanne pilotée par un régulateur PID qui leur permet de se stabiliser autour de la valeur de consigne et d'un indicateur de débit (ID) permettant un retour de la valeur mesurée vers le système d'acquisition. Les déverseurs (D) sont des vannes de régulation pneumatique pilotées. Elles permettent d'assurer la régulation de la pression des gaz en entrée de pile, par application d'une contre-pression sur le circuit aval de la pile. Sur le banc, les déverseurs sont

associés à un système de régulation PID propre afin de soulager le process Labview de la gestion de cette régulation.

En sortie de pile, les condenseurs permettent de récupérer l'eau contenue dans les gaz. Ils sont constitués comme des échangeurs et refroidissent le gaz avec un circuit secondaire parcouru par de l'eau de ville. Ils sont également indispensables pour assécher le gaz avant son passage dans les indicateurs de débits.

La maîtrise de l'hygrométrie et de la température des gaz entrant dans la pile est donc considérée comme un point essentiel du fonctionnement de ce type de pile. Il existe deux circuits distincts. L'un actionné par l'électrovanne EV1 est le circuit d'alimentation en air sec de la pile. L'autre actionné par EV2 et EV4 est le circuit d'alimentation en air humide de la pile. Les deux circuits ne peuvent pas être actionnés simultanément. Un échangeur air/eau permet ensuite d'abaisser en cas de besoin la température de l'air (condensation) à une nouvelle température de rosée T4. Un séparateur, équipé d'une mesure de niveau d'eau, permet de récupérer les condensats résultant du refroidissement et de les évacuer automatiquement par l'électrovanne EV3. L'air traverse un réchauffeur afin d'être éventuellement porté à une température T6. Cette architecture permet de fixer dans une plage assez large, la température et l'hygrométrie de l'air arrivant sur la pile.

Le bouilleur a pour rôle d'humidifier à 100% l'air qui le traverse. Il est également utilisé comme réserve d'eau chaude pour le système de régulation de température de la pile. Il est équipé de deux thermoplongeurs de 500W qui permettent de fixer sa température de fonctionnement. L'air arrive en partie basse et ressort en partie haute, saturé en eau. La mise en température de cet élément est directement conditionnée par la température de consigne de la pile. En effet les deux boucles de régulation sont directement imbriquées. C'est le choix de la consigne de température pile qui va déterminer la température de consigne du bouilleur.

Le réchauffeur (R) est constitué d'un serpentin entourant une résistance de 500W et est associé à un gradateur piloté de manière à contrôler la puissance de chauffe ; il est utilisé pour maintenir l'air entrant dans la pile à la température de consigne désirée. Présentant une forte inertie dans la transmission des calories au fluide, la mesure de température de l'air en entrée de pile par le réchauffeur ne suffit pas pour assurer correctement sa régulation. Pour y remédier, une technique basée sur la différence de température de départ et la température de consigne, le débit d'air circulant dans le réchauffeur et son inertie est employée. Une première approche est réalisée par application d'une quantité d'énergie au réchauffeur aux faibles débits d'air et pour des variations de températures limitées ou très faibles. Ensuite une puissance électrique est appliquée au réchauffeur jusqu'à dépassement de la consigne et ce, en fonction du débit d'air. Son maintien est réalisé par application de créneaux de puissance à chaque passage en dessous de la consigne, et on obtient ainsi la température désirée. Si la variation de température et les débits d'air sont très élevés, c'est alors un régulateur PID qui gère la régulation.

Le système de régulation de température est constitué d'un circuit primaire fermé composé du circuit d'eau déminéralisée de la pile, d'une pompe P1, d'une mesure de débit et du circuit primaire de l'échangeur eau/eau ; le circuit secondaire est composé d'un circuit de chauffage représenté par le bouilleur, d'une pompe P2, des électrovannes EV2 et EV1 et d'un circuit de refroidissement en eau, alimenté par l'intermédiaire du jeu d'électrovannes EV3 et EV4. En ordre de marche le circuit primaire est mis en mouvement par la pompe P1 qui génère un flux d'eau déminéralisée constant dans la pile. Le circuit secondaire est activé pour réguler la

température de consigne de la pile. Comme tout dispositif, elles nécessitent d'avoir atteint une certaine température de fonctionnement pour atteindre leur régime nominal et l'énergie calorifique dégagée lors du fonctionnement doit être évacuée pour maintenir une température moyenne raisonnable.

2.2.2.2. Systèmes d'alimentation du banc

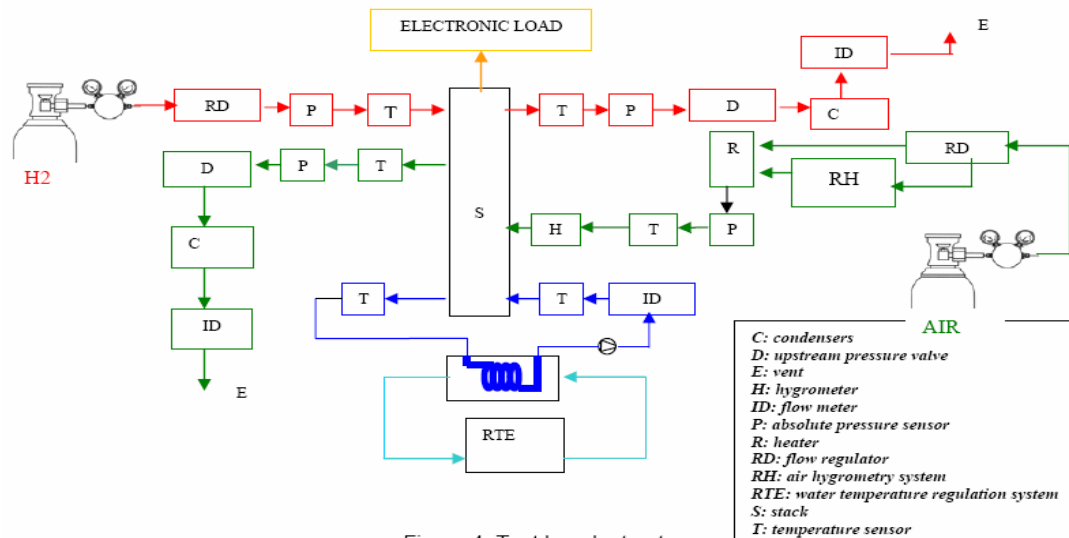


Figure 2.2 : Circuit d'alimentation du stack en gaz

A l'anode, l'hydrogène est régulé en débit. Un déverseur permet la régulation de la pression. Enfin, le gaz en sortie passe dans un condenseur refroidi à l'eau glacée. Le débit et la pression sont mesurés simultanément. On suppose que l'hydrogène est sec avant sa mesure par le débitmètre de sortie.

A la cathode, le circuit de gestion de l'air est similaire à celui de l'hydrogène. A cela s'ajoute un système d'humidification et de contrôle optique de l'hygrométrie intercalé entre le circuit de distribution des gaz et l'élément de mesure de pression.

Le circuit d'eau assure le maintien en température du stack. Il est composé de deux circuits indépendants appelés primaire et secondaire. La circulation d'eau dans le stack s'effectue dans le circuit primaire à l'aide d'une pompe. Un capteur de débit et un échangeur reliés au circuit secondaire assurent avec précision la régulation du débit ; la variation de la température du circuit primaire est assurée par le circuit secondaire. L'eau du circuit primaire est déminéralisée car la présence d'ions dans les canaux de refroidissement crée un dépôt minéral sur les parois. Le refroidissement s'effectue par la circulation de l'eau de ville dans l'échangeur et le réchauffement à l'aide de l'eau contenue dans le bouilleur. Le but de ce système est de pouvoir contrôler de manière précise la température et l'hygrométrie de l'air entrant dans la pile. Ce contrôle est réalisé par l'envoi de deux consignes : une consigne de température de rosée et une consigne de température en entrée de la pile.

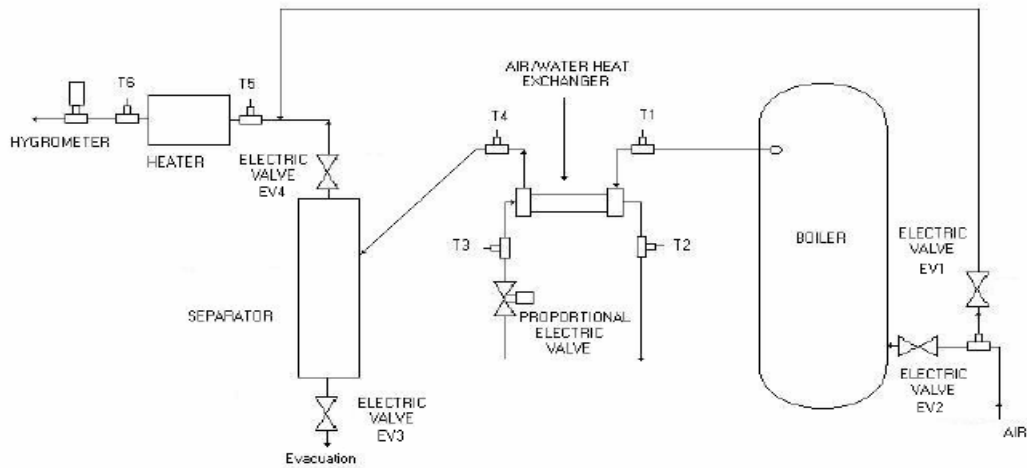


Figure 2.3 : Système de régulation en température et en humidité de l'air

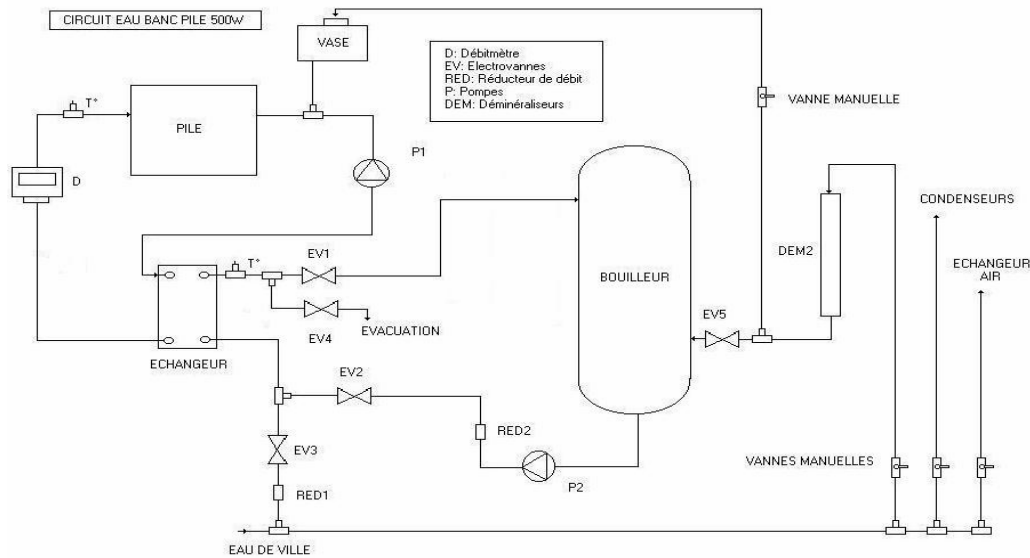


Figure 2.4 : Circuit d'eau alimentant le stack

On mesure les températures :

- en entrée et en sortie des circuits d'hydrogène, d'air et d'eau,
- de l'air avant le réchauffeur,
- du réchauffeur,
- du bouilleur et à la surface du stack en un point.

Les capteurs de pression installés en entrée et en sortie des circuits sont de type piézorésistif. Leur précision est de 0,05% de la pleine échelle (de 0 à 3 bars absolus).

2.3. Modèle physique

2.3.1. Introduction

Les différents éléments du modèle sont présentés et détaillés dans ce paragraphe. Dans un premier temps, nous présentons la géométrie de la cellule. Contrairement aux types de

géométries que présente la littérature (1D et 2D pour la plupart), nous adopterons une configuration 3D pour notre modèle.

Nous aborderons ensuite le modèle de transport massique par présentation des équations de transport et de conservation de la masse s'appliquant dans les structures de la cellule.

Pour tenir compte de l'ensemble des éléments constitutifs de la cellule et pour caractériser son aspect diffusionnel, les équations qui traduisent les transferts de masse et de chaleur, les propriétés physiques ainsi que les propriétés de l'écoulement seront également présentées.

Enfin, la définition de ces éléments nous conduira à la mise en place et à l'adaptation du modèle au code CFD choisi et une procédure de calcul sera ensuite établie afin de parvenir à apporter des réponses aux objectifs escomptés à partir des résultats des simulations réalisées par le code CFD en question.

2.3.2. Géométrie de la structure modélisée

La géométrie d'une cellule du système PEMFC se compose de deux canaux d'écoulement en serpentín (tant du côté anode que du côté cathode) de longueur totale dépliée de 1,257m. Ces canaux sont séparés par deux couches de diffusion ($200\mu\text{m}$) à l'intérieur desquelles se trouvent les zones de réaction dites actives ou catalytiques ($50\mu\text{m}$), situées de part et d'autre d'une membrane échangeuse de protons ou électrolyte, communément appelée MEA (Membrane Electrode Assembly) ($100\mu\text{m}$).

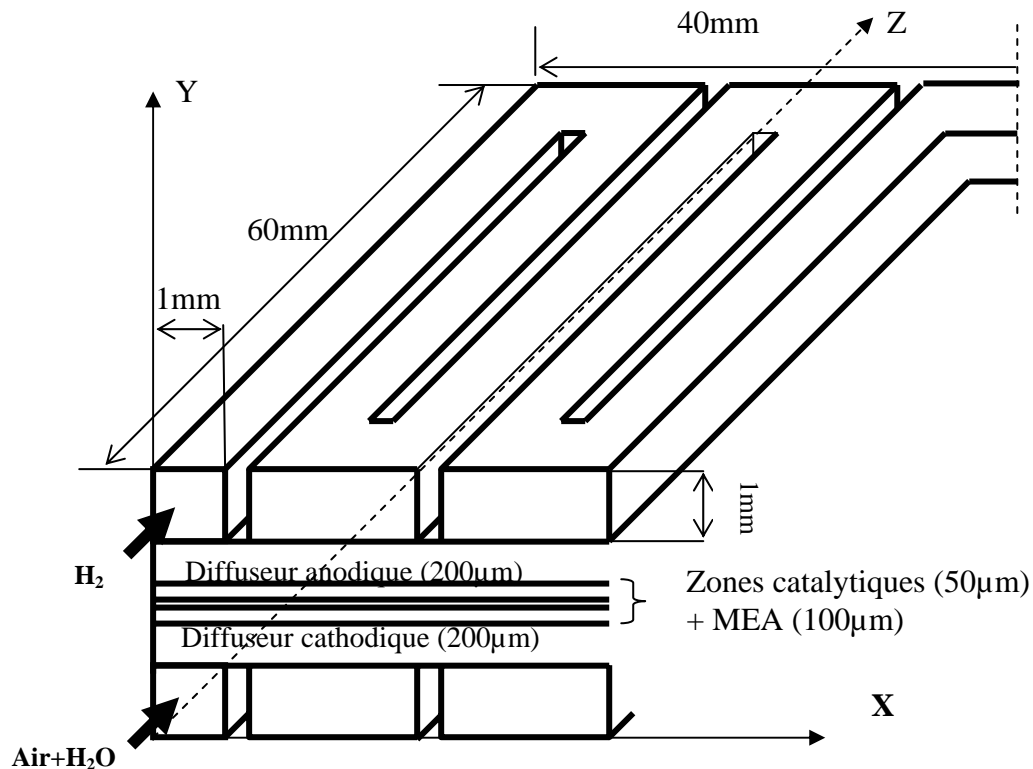


Figure 2.5 : Schéma simplifié de la cellule (échelles non respectées).

Nous considérons une configuration mono-cellule longue de 60 mm, large de 40 mm et épaisse de 2,6 mm. Seuls les canaux des gaz ont été pris en compte, ceux de l'eau de refroidissement ne le sont pas.

Dans le modèle, le couplage entre les canaux est réalisé par des transferts conducto-convectifs. L'introduction d'une source volumique interne de chaleur dans chacune des zones dites actives (ou de réaction), lorsque les réactions chimiques le nécessitent, traduit la prise en compte de la chaleur massique des réactions. Les zones de diffusion par nature poreuse, assurent une bonne répartition du mélange des gaz avant qu'ils n'entrent en réaction dans la zone active. Quant à la membrane, elle est considérée comme imperméable car, de par ses propriétés physiques, elle ne doit laisser passer aucun gaz sauf la vapeur d'eau et les ions H^+ entraînés dans son sillage. Cette particularité sera abordée lors de l'analyse des équations d'échanges massiques au cœur de la pile. Il ne sera pas tenu compte du transfert d'eau à travers la membrane mais seulement de sa production à la cathode ; l'objectif étant de définir un modèle prévisionnel des phénomènes de séchage ou de noyage remarqués lors du fonctionnement de la cellule.

La modélisation des écoulements dans les canaux considère comme conditions aux limites les grandeurs telles que les fractions massiques des espèces, les vitesses d'entrée des fluides (ou débits) ainsi que les hygrométries, les températures, les pressions, les densités de courant conditionnant les différents échanges thermiques et massiques. Les relations utilisées sans indices sont valables à l'anode et à la cathode. Lorsque la distinction est nécessaire, les indices « *a* » et « *c* » seront respectivement utilisés pour les canaux anode et cathode. Dans les zones de diffusion, de réaction et dans la membrane, les écoulements et transferts sont modélisés à partir du principe de fonctionnement de ce type de pile.

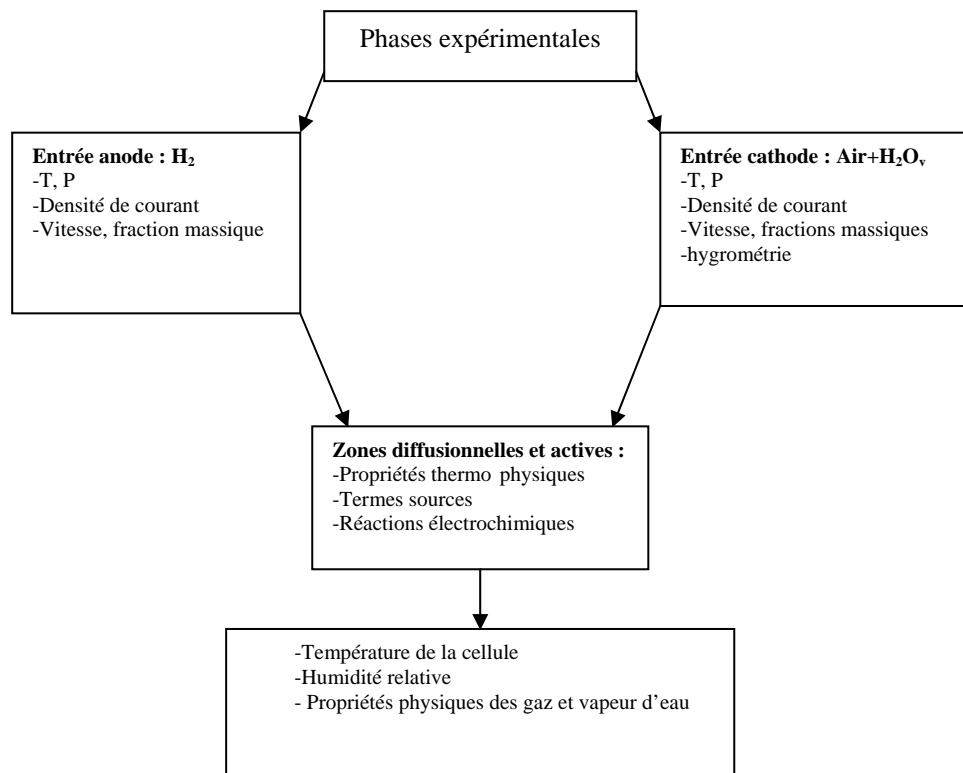


Figure 2.6 : Description générale du modèle

Dans les modèles PEMFC généralement présentés, deux champs de potentiels électriques peuvent être résolus, l'un au niveau de la membrane et des zones catalytiques, l'autre au niveau des zones de diffusion et des collecteurs de courant. Les réactions de surface au niveau de la zone poreuse et le bilan de masse peuvent être obtenues. En se basant sur une valeur fixe de la tension, on peut obtenir celle de la densité de courant et réciproquement. Par ailleurs, nous considérons une température extérieure sur toutes les faces des canaux. Elle représente la température d'eau de refroidissement à défaut d'avoir pris en compte dans le modèle le canal d'eau. La figure 2.6 présente la description générale du modèle ayant servi pour la caractérisation des transferts de masse et d'énergie dans la mono cellule.

2.3.3. Modèle électrochimique

2.3.3.1. Principes électrochimiques

La modélisation électrochimique tient compte des différentes réactions dans les zones catalytiques de la cellule. Ce sont les réactions de réduction de l'oxygène à la cathode et d'oxydation de l'hydrogène à l'anode comme représentées sur la figure 2.7.

Toutes les réactions ont lieu dans les zones dites actives ou zones de réaction, situées à la frontière entre la membrane échangeuse de protons (MEA) et la zone de diffusion. En conséquence, les sources (ou puits) modélisant les réactions y sont localisées.

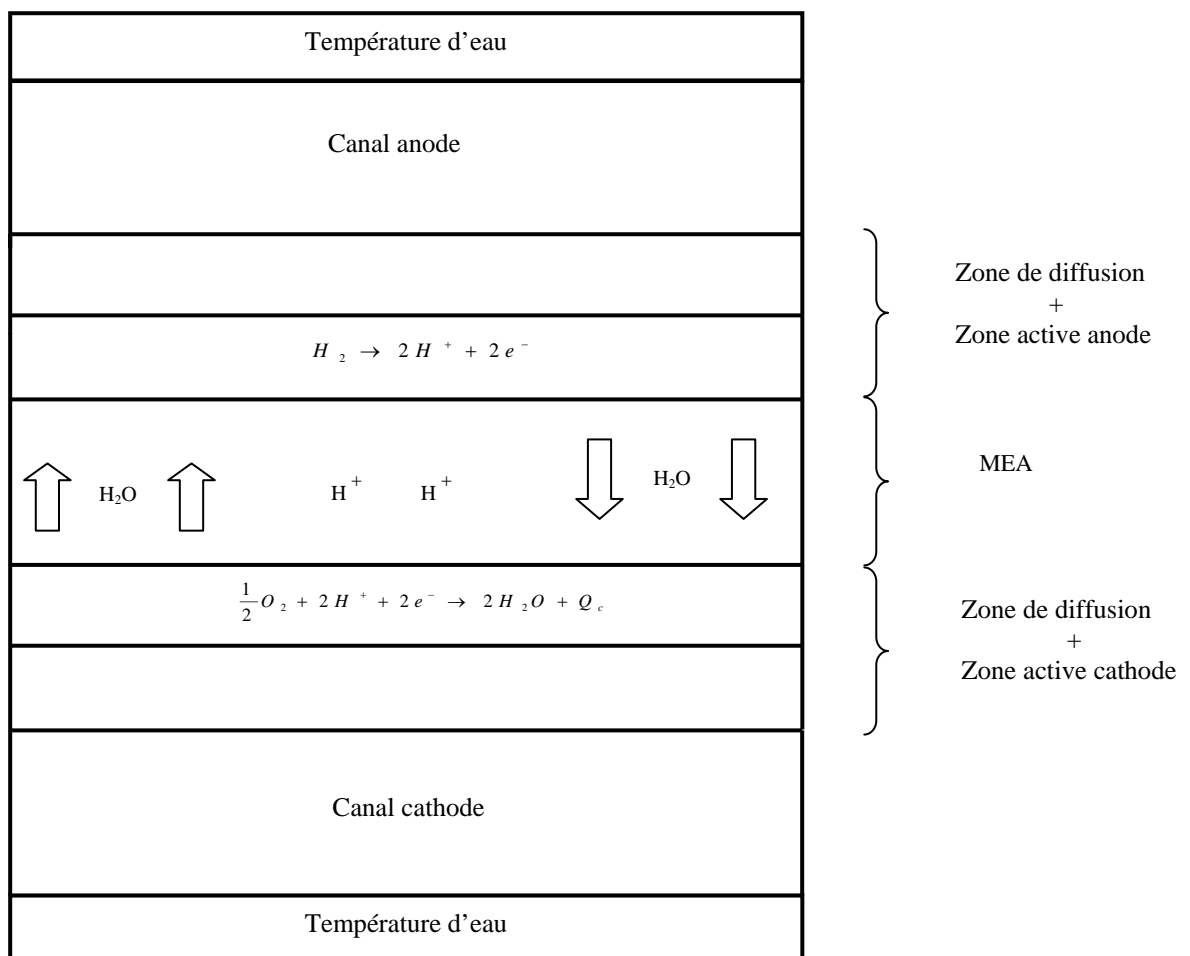


Figure 2.7 : Coupe d'une cellule et réactions électrochimiques au cœur de la pile.

À l'intérieur des zones catalytiques, les densités de courant d'échange (A.cm^{-2}) sont définies de façon générale comme suit :

$$i_a = i_a^0 \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_0} \right)^{\gamma_a} \left(e^{\alpha_a F \eta_a / RT} - e^{-\alpha_c F \eta_a / RT} \right) \quad (2.1)$$

$$i_c = i_c^0 \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_0} \right)^{\gamma_c} \left(-e^{\alpha_a F \eta_c / RT} + e^{-\alpha_c F \eta_c / RT} \right) \quad (2.2)$$

$i_{a,c}^0$ la densité de courant local, $[] / []_0$ les concentrations locales d'espèces (kgmol.m^{-3}), γ dépendance à la concentration (adimensionnel), α le coefficient de transfert (adimensionnel), η surtension électrique ou pertes d'activation, F la constante de Faraday (C.kgmol^{-1}).

Les équations 2.1 et 2.2 sont une formulation générale de la fonction de Butler-Volmer. La simplification de cette fonction en tenant compte des termes prépondérants donne les équations de Tafel qui peuvent encore s'écrire :

$$i_a = i_a^0 \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_0} \right)^{\gamma_a} \left(e^{\alpha_a F \eta_a / RT} \right) \quad (2.3)$$

$$i_c = i_c^0 \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_0} \right)^{\gamma_c} \left(e^{-\alpha_c F \eta_c / RT} \right) \quad (2.4)$$

Dans notre étude, la densité de courant telle que définie dans 2.3 et 2.4 est considérée comme constante.

2.3.3.2. Description de la variation d'espèces le long des canaux

La réaction électrochimique crée un flux de matière entre les canaux anode et cathode. Pour le canal anode, l'hydrogène passe à partir du canal dans la zone de diffusion et se dissocie dans la zone active. L'ion H^+ migre alors de la partie anode vers la partie cathode à travers la membrane. Le parcours de l'oxygène est différent. Après avoir traversé la zone de diffusion, il se réduit au contact des ions H^+ en provenance de l'anode et des électrons issus de l'oxydation de l'hydrogène. Le courant délivré par une pile à combustible est la conséquence de ces réactions d'origine électrochimique. Il fournit une mesure des quantités de carburant et de comburant qui réagissent. La variation d'espèces dans les canaux dépend donc de la densité de courant et de l'élément de surface. De ce qui précède on peut retenir que le courant est un paramètre du modèle.

2.3.3.3. Termes sources

Quatre espèces sont prises en compte dans le calcul des termes sources. Ce sont l'hydrogène (H_2) à l'anode, l'oxygène (O_2), l'azote (N_2) et la vapeur d'eau (H_2O_v) à la cathode. Les termes sources S_{H_2} et S_{O_2} correspondent à la diminution dans les volumes de contrôle relatifs aux

zones de réaction de l'hydrogène et de l'oxygène. Le terme source de l'eau $S_{H_2O,c}$, à la cathode est déduit quant à lui des termes sources S_{H_2} et S_{O_2} . La variation des espèces actives à travers la zone de réaction est imposée par la réaction électrochimique. C'est une fonction qui ne dépend que de la densité de courant et elle est donnée par la loi de Faraday :

$$S_i = -\frac{i}{nF} M_i \quad (2.5)$$

où i est la densité de courant en $A.cm^{-2}$, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday et M_i la masse molaire des constituants « i » en $kg.mol^{-1}$.

2.3.4. Modèle de transport massique

2.3.4.1. Les équations de transport massique

Le transport des différentes espèces chimiques doit être pris en compte dans le système d'équations décrivant la dynamique des fluides dans les canaux et les zones poreuses. On considère pour cela, la teneur massique des différents constituants à l'anode (H_2 sec) et à la cathode (O_2 , H_2O , N_2). La teneur massique des différents constituants est définie de telle sorte que la somme de ces termes soit égale à 1 c'est-à-dire que l'espèce prépondérante, en l'occurrence la teneur en azote est déduite des autres espèces.

$$m_{H_2} = 1 \text{ à l'anode pour le composé unique} \quad (2.6)$$

$$m_{N_2} = 1 - m_{O_2} - m_{H_2O,c} \text{ à la cathode.} \quad (2.7)$$

L'indice « m » désignera la globalité des constituants gazeux introduits. L'indice « c » désignera la cathode et « a » désignera l'anode suivant le lieu de spécification de l'équation et suivant le constituant.

Equation de continuité :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = S_m \quad (2.8)$$

où S_m devient respectivement à l'anode et à la cathode :

$$S_{m,a} = S_{H_2} + S_{H_2O,a} \quad (2.9)$$

$$S_{m,c} = S_{O_2} + S_{H_2O,c} \quad (2.10)$$

Les composantes de l'équation de quantité de mouvement dans le repère O , x , y , z s'écrivent :

$$u \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) + S_{px} \quad (2.11)$$

$$u \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + S_{py} \quad (2.12)$$

$$u \frac{\partial(\rho w)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho w)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial z} \right) + S_{pz} \quad (2.13)$$

Les termes sources présents dans ces équations modélisent le comportement du milieu poreux composant la zone active ou de diffusion. Ils sont basés sur la loi de Darcy.

$$S_{px} = -\frac{\mu u}{\beta} \quad (2.14)$$

$$S_{py} = -\frac{\mu v}{\beta} \quad (2.15)$$

$$S_{pz} = -\frac{\mu w}{\beta} \quad (2.16)$$

La perméabilité β est supposée isotrope dans le milieu poreux constitutif des zones de diffusion et de réaction. Sa valeur est fixée à $1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

Si β est très petit, les termes convectifs et diffusifs dans les équations de Navier-Stokes deviennent négligeables. Les pertes de pression ainsi créées dans les zones poreuses sont proportionnelles à la vitesse du mélange dans la cellule.

2.3.4.2. Propriétés physiques de l'ensemble Diffuseur-Electrode-Membrane

Contenu en eau dans la membrane

Le contenu en eau λ de la membrane qui apparaît dans le calcul des propriétés de transport est obtenu en utilisant la corrélation de Springer [SPR03]. Il est déterminé par la sorption aux interfaces entre la membrane et les zones de réaction. Ainsi, dans le cas où la membrane est mise en contact avec de l'eau liquide, λ vaut 22. Dans le cas d'un contact avec une vapeur d'eau saturée (d'activité égale à 1), le contenu en eau maximum λ est de 14. D'après Zawodzinski [ZAW93], Wang [WAN92], une relation empirique entre le contenu en eau de la membrane et l'activité de la vapeur d'eau peut être obtenue par la relation suivante :

$$\lambda = 0,043 + 17,18a - 39,85a^2 + 36a^3 \quad (a < 1) \quad (2.17)$$

avec a l'activité de l'eau donnée par :

$$a = \frac{P_{H_2O_v}}{P_{sat}} \quad (2.18)$$

$P_{H_2O_v}$ la pression de vapeur et P_{sat} la pression de vapeur saturante dont l'expression est donnée dans le paragraphe 2.3.5 (B).

Lorsque l'activité dépasse l'unité, il y a présence d'eau liquide à l'interface canal-zone de diffusion. On peut prétendre à une extension du calcul de la valeur du contenu en eau de la membrane. De façon générale, on ne tiendra pas compte de cet aspect car le modèle que nous proposons, repose sur la présence d'eau vapeur et des valeurs de propriétés à la saturation. Mais son expression dans ces conditions est donnée par la relation du modèle de Nguyen [NGU93] :

$$\lambda = 14 + 1,4(a - 1) \quad (a > 1) \quad (2.19)$$

La concentration en eau aux faces cathodique et anodique de la membrane est donnée par les expressions suivantes ([NGU93]) :

$$c_{H_2O,a,c} = \frac{\rho_m}{M_m} (0,043 + 17,18a - 39,85a^2 + 36a^3) \quad \text{si } 0 < a < 1 \quad (2.20)$$

$$c_{H_2O,a,c} = \frac{\rho_m}{M_m} (14 + 1,4(a - 1)) \quad \text{si } a > 1 \quad (2.21)$$

c_{H_2O} la concentration d'eau en mol.m^{-3} , ρ_m est la masse volumique de la membrane sèche en kg.m^{-3} , M_m la masse équivalente de la membrane sèche de la PEMFC en kg.mol^{-1}

Le coefficient d'électro-osmose décrit la quantité d'eau traversant la membrane dans le sillage des protons de l'anode vers la cathode. Le coefficient de traînée osmotique (ou d'électro-osmose) est relié au contenu en eau (dipôle électrique) de la membrane par la relation suivante ([NGU93]) :

$$\eta_d = 0,0049 + 2,02.a_a - 4,53.a_a^2 + 4,09.a_a^3 \quad \text{si } a_a \leq 1 \quad (2.22)$$

$$\eta_d = 1,59 + 0,159(a_a - 1) \quad \text{si } a_a \geq 1 \quad (2.23)$$

Le coefficient de diffusion peut être considéré comme constant dans certains cas. Dans notre modèle les valeurs sont celles que proposent Yi [YI98] et Okada [OKA96]. Elles varient de $5,5.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $5.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Lorsque son expression est dépendante du contenu en eau de la membrane, la corrélation que propose le modèle de Wang [WAN92] peut être appliquée. Le modèle de Nguyen [NGU93] simplifie davantage l'expression en la ramenant à une seule équation, dépendant du contenu en eau de la membrane et exprimée par la relation suivante :

$$D_{H_2O} = D_\lambda \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{cell}}\right)\right) \quad (2.24)$$

avec $D_\lambda = 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\lambda < 2$;

$D_\lambda = 10^{-10} (1 + 2(\lambda - 2))$ pour $2 < \lambda < 3$;

$D_\lambda = 10^{-10} (3 - 1,67(\lambda - 3))$ pour $3 < \lambda < 4,5$;

$D_\lambda = 1,25.10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\lambda > 4,5$ (2.25)

T_{cell} désigne la température de la cellule.

De façon générale, les diffusivités des espèces en phase gazeuse sont données par :

$$D_i = \varepsilon^{1,5} (1 - s) r_s D_i^0 \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\gamma_p} \left(\frac{T_{cell}}{T_0}\right)^{\gamma_t} \quad (2.26)$$

D_i est la diffusivité massique de l'espèce « i » à la pression et à la température de référence p_0 , T_0 et s la saturation en eau liquide ou encore la fraction volumique d'eau liquide à la taille du diffuseur poreux. Les valeurs de références, les exposants γ_t , γ_p et la barrière poreuse r_s , sont définis dans le tableau 2.1 :

P_0 (N.m ⁻²)	T_0 (K)	γ_t	γ_p	r_s
101325	300	1,5	1,0	2,5

Tableau 2.1 : Valeurs de référence dan l'expression de la diffusivité massique

Les organes de la PEMFC sont modélisés comme des zones poreuses. Les propriétés telles que la conductivité électrique de la membrane, la diffusivité de l'eau, et le coefficient d'électro-osmose sont évalués en fonction du contenu en eau, en utilisant diverses corrélations telles que proposées par le modèle de Springer [SPR03].

L'hydrogène se dissocie dans la zone réactionnelle de l'anode en protons H^+ qui migrent vers la cathode sous l'effet du gradient de concentration. Les molécules d'eau, qui sont des molécules polaires (dipôle électrique), sont entraînées dans le sillage des protons créant la migration d'eau par électro-osmose. Le nombre de molécules d'eau entraînées par les protons dépend du contenu en eau de la membrane d'après Fuller [FUL93].

Au transfert d'eau par électro-osmose vient s'ajouter le transfert créé par la différence de concentration en eau entre la cathode et l'anode. Du fait de la création continue d'eau à la cathode par la réaction électrochimique en régime permanent, ce gradient tend à contrebalancer les effets de l'électro-osmose. Dans le cas d'une dissymétrie entre les pressions anode et cathode, il se produit un transfert de matière de la zone à haute pression vers la zone à basse pression.

Le transfert d'eau dans la membrane α est donné par l'expression de l'équation suivante :

$$\alpha = \eta_d - \frac{F}{i_{a,c}} D_{H_2O} \frac{(c_{H_2O,c} - c_{H_2O,a})}{t_m} \quad (2.27)$$

où t_m désigne l'épaisseur de la membrane.

C'est une expression qui prend en compte les phénomènes d'électro-osmose (terme de gauche) et de diffusion (terme de droite). Le transfert d'eau à travers la membrane est dépendant de la densité de courant local. Dans le cas de notre modèle où seule la cathode est hydratée et l'anode est toujours sèche, le bilan global de transport de l'eau entre anode et cathode devrait être en faveur de la diffusion, donc de la cathode vers l'anode mais nous ne considérerons que la production d'eau à la cathode.

La conductivité de la membrane est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_m = \beta \cdot \varepsilon (0,514 \cdot \lambda - 0,326)^w e^{1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{cell}} \right)} \quad (2.28)$$

avec λ le contenu en eau de la membrane. Cette équation ci-dessus (2.28) devient une formulation de Springer [SPR00] très souvent utilisée en littérature lorsque $\beta = \varepsilon = 1$.

Transport gazeux

Les équations de transport de gaz utilisées pour calculer les débits massiques de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau considèrent les vitesses des mélanges u , v et w ainsi que le flux massique de diffusion J . Fuller et Newman [FUL93] ont intégré l'expression du flux pour l'obtention de la diffusion d'eau à travers la membrane.

Anode :

Le transport de l'hydrogène s'écrit :

$$u \frac{\partial(\rho m_{H_2})}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho m_{H_2})}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho m_{H_2})}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(J_{x,H_2}) + \frac{\partial}{\partial y}(J_{y,H_2}) + \frac{\partial}{\partial z}(J_{z,H_2}) + S_{H_2} \quad (2.29)$$

De même pour le transport d'eau de l'anode vers la cathode:

$$u \frac{\partial(\rho m_{H_2O,a})}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho m_{H_2O,a})}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho m_{H_2O,a})}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(J_{x,H_2O,a}) + \frac{\partial}{\partial y}(J_{y,H_2O,a}) + \frac{\partial}{\partial z}(J_{z,H_2O,a}) + S_{H_2O,a} \quad (2.30)$$

Dans le cas de la décomposition de l'hydrogène à l'anode, $n=2$ dans l'équation (2.5). Le terme consommation d'hydrogène s'obtient avec :

$$S_{H_2} = -\frac{i}{2F} \cdot M_{H_2} \cdot A_{cv} \quad (2.31)$$

La quantité d'eau générée à l'anode s'exprime par la relation suivante:

$$S_{H_2O,a} = -\alpha \frac{i}{2F} \cdot M_{H_2O} \cdot A_{cv} \quad (2.32)$$

Cathode :

Le transport de l'oxygène est exprimé par :

$$u \frac{\partial(\rho m_{O_2})}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho m_{O_2})}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho m_{O_2})}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(J_{x,O_2}) + \frac{\partial}{\partial y}(J_{y,O_2}) + \frac{\partial}{\partial z}(J_{z,O_2}) + S_{O_2} \quad (2.33)$$

Le transport d'eau de la cathode vers l'anode peut être exprimé par la relation suivante :

$$u \frac{\partial(\rho m_{H_2O,c})}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho m_{H_2O,c})}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho m_{H_2O,c})}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(J_{x,H_2O,c}) + \frac{\partial}{\partial y}(J_{y,H_2O,c}) + \frac{\partial}{\partial z}(J_{z,H_2O,c}) + S_{H_2O,c} \quad (2.34)$$

L'oxygène étant réduit à la cathode, $n = 4$ dans l'équation (2.5) et le terme source est :

$$S_{O_2} = -\frac{i}{4F} \cdot M_{O_2} \cdot A_{cv} \quad (2.35)$$

La quantité d'eau générée à la cathode est donnée par la relation suivante :

$$S_{H_2O,c} = (1 + 2\alpha) \frac{i}{2F} \cdot M_{H_2O} \cdot A_{cv} \quad (2.37)$$

La variation du flux d'azote est nulle en raison de sa neutralité chimique et de l'imperméabilité du gaz.

$$S_{N_2} = 0 \quad (2.38)$$

2.3.4.3. Conservation de masse et de l'énergie

Les réactions chimiques des produits et des réactifs à la cathode et à l'anode sont respectivement :



Les termes sources volumétriques pour les équations d'espèces ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) sont donnés dans les relations suivantes :

$$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} \cdot i_a \quad (2.41)$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} \cdot i_c \quad (2.42)$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{2F} \cdot i_c \quad (2.43)$$

Le terme source dans l'équation d'énergie que nous détaillerons dans les transferts thermiques inclut l'effet Joule, la chaleur des réactions, l'énergie électrique ainsi que la chaleur latente de formation d'eau. Leur considération tient compte des hypothèses de simplification et des définitions des productions de chaleur au cours des réactions, qu'elles soient exothermiques ou endothermiques.

Les réactions électrochimiques qui ont lieu au sein des zones catalytiques sont considérées comme des réactions exothermiques. Ce sont des réactions de surfaces dans les deux zones catalytiques mais rien n'empêche de les considérer comme des réactions volumiques.

2.3.4.4. L'électrolyte ou membrane

De nombreux résultats expérimentaux ont montré l'influence de la phase de l'eau sur son transfert au contact de l'électrolyte. Ils ont aussi mis en évidence une relation entre la pression et le transfert d'eau incompatible avec une représentation de type microporeux. L'électrolyte est modélisé comme une membrane solide.

2.3.5. Propriétés de l'écoulement

2.3.5.1. Pression dans les canaux

La pression de vapeur d'eau est calculée en se basant sur la fraction molaire de vapeur et la pression locale :

$$P_{H_2O_v} = x_{H_2O} P \quad (2.44)$$

La pression de saturation est calculée en utilisant la relation suivante (d'usage dans Fluent) lorsque les températures de fonctionnement sont inférieures à 100°C:

$$P_{sat}(T) = 220,890 \cdot \exp\left(\frac{647,286}{T_c} - 1\right) \cdot \sum_{n=1}^8 X_n (0,01(T_c - 338,15))^{n-1} \quad (2.45)$$

Les valeurs des constantes « X_n » sont présentées dans le tableau (2.2)

X_1	$6,984505294 \cdot e^{-3}$
X_2	$-1,88903931 \cdot e^{-2}$
X_3	$-1,155286 \cdot e^{-1}$
X_4	$8,685635 \cdot e^{-3}$
X_5	$1,094098 \cdot e^{-3}$
X_6	$-4,39993 \cdot e^{-3}$
X_7	$2,520658 \cdot e^{-3}$
X_8	$-5,218684 \cdot e^{-3}$

Tableau 2.2 : Les valeurs des constantes X_i employées

A la cathode, le taux d'hygrométrie est défini par le rapport de la pression partielle en eau sur la pression de saturation :

$$\varphi = \frac{P_{H_2O_v}}{P_{sat}(T)} \quad (2.46)$$

avec $P_{H_2O_v}$, la pression de vapeur d'eau et $P_{sat}(T)$ la pression de vapeur saturante.

La viscosité totale du mélange peut être obtenue par les fractions massiques et les viscosités de chaque mélange par la relation suivante :

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i m_i \quad (2.47)$$

μ_i représente la viscosité dynamique de l'espèce « i » en $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$. Dans ce modèle nous considérons que la viscosité du mélange est constante et indépendante en raison du faible gradient de température auquel est soumise la pile.

La densité du mélange peut être obtenue par la loi des gaz parfaits telle que :

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (2.48)$$

avec R la constante des gaz parfaits et M la masse molaire du mélange de gaz en kg.mol^{-1} que nous pouvons obtenir par la relation suivante :

$$\frac{1}{M} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} \quad (2.49)$$

Ainsi donc la fraction molaire des espèces peut être obtenue par la relation suivante :

$$x_i = m_i \frac{M}{M_i} \quad (2.50)$$

2.3.5.2. Température des gaz

Dans le calcul du champ des températures dans les canaux, nous supposons que les températures des parois du canal sont constantes et égales à celle du fluide de refroidissement (hypothèse d'isothermie de la pile).

2.4. Etude des transferts thermiques dans la cellule

Une pile à combustible peut être définie comme un générateur d'électricité et de chaleur. Les paramètres thermiques de la cellule et les conditions aux limites sont interdépendants et leurs valeurs sont complètement dépendantes des sources de chaleur au cœur de la pile. Comme les réactions électrochimiques ne sont pas les mêmes dans les électrodes anode et cathode, les sources de chaleurs y sont différentes. Indépendamment des aspects diffusifs, il s'ensuit nécessairement une hétérogénéité de température au cœur de la cellule. C'est pourquoi une estimation thermodynamique des sources thermiques dans la pile permet de localiser le plus précisément possible les endroits où ces sources de chaleur peuvent intervenir.

Dans la plupart des cas, les géométries de piles référencées dans la littérature sont modélisées en 1D et 2D, ce qui introduit beaucoup de simplifications, même au niveau des équations à utiliser. Par souci de comparaison et relativement au manque de données disponibles dans la littérature, nous comparerons notre étude 3D monocellulaire avec les résultats issus des simulations 1D et 2D. La répartition et la quantification des sources de chaleur sont alors discutées dans le modèle à géométrie réelle. La conductivité thermique des zones de diffusion, encore mal évaluée, joue un rôle important sur la répartition interne du flux de chaleur. Ainsi, l'analyse des résultats nous permettra notamment de comparer la répartition de la température aux autres résultats existants. Enfin, les risques de saturation en eau dans les zones de diffusion et les canaux seront particulièrement analysés car l'intérêt du modèle est de proposer un diagnostic et une prévision d'apparition locale des phénomènes de condensation. La comparaison des teneurs en eau dans les zones de diffusion, obtenues par les équations de transfert de masse et directement liées au champ de température dans la pile permet de définir les zones préférentielles de condensation de l'eau. Cet outil prévisionnel d'apparition et de

localisation des phases liquides doit permettre d'affiner les modèles de commande de ces systèmes relativement instables.

2.4.1. Modélisation des transferts thermiques

Dans le modèle, les équations de transferts thermiques dans des fluides et/ou des régions solides peuvent être résolues. Ce sont des équations qui traitent de la thermique des fluides à la conduction dans des matériaux composites solides.

La forme générale de l'équation de transfert thermique est présentée comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\overline{v(\rho E + p)}) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum h_j \vec{J} + \left(\overline{\tau_{eff}} \cdot \vec{v} \right) \right) + S_h \quad (2.51)$$

Avec k_{eff} la conductivité effective (égale à $k + k_t$, avec k_t la conductivité thermique turbulente définie en cas d'utilisation du modèle turbulent ; ce qui n'est pas le cas dans notre modèle), et \vec{J}_j le flux de diffusion de l'espèce j . Les trois premiers termes à droite de l'équation représentent respectivement l'équation d'énergie due à la conduction, l'équation de la diffusion des espèces et de la dissipation visqueuse. S_h inclut la chaleur des réactions électrochimiques et toutes les autres formes de termes sources volumétriques que nous avons définies dans le modèle.

Dans l'équation (1.1), le terme E peut être défini de la manière suivante :

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (2.52)$$

Avec l'enthalpie des réactions h définie pour des gaz parfaits comme suit :

$$h = \sum_j Y_j h_j \quad (2.53)$$

Pour des gaz incompressibles h prend la forme suivante :

$$h = \sum_j Y_j h_j + \frac{p}{\rho} \quad (2.54)$$

Le terme Y_j que l'on retrouve dans les équations précédentes représente la fraction massiques des espèces et :

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p,j} dT \quad (2.55)$$

Avec $T_{ref} = 298,15K$.

Dans les équations précédentes, les termes de l'enthalpie due au transport des espèces a été énuméré. Ainsi, la résolution du terme de diffusion basée sur la pression prend en compte l'équation suivante :

$$\nabla \cdot \left(\sum_j h_j \vec{j}_j \right) \quad (2.56)$$

Dans l'expression S_h on retrouve toutes les sources d'énergie dues à la réaction électrochimique et on peut les exprimer comme suit :

$$S_{h,rxn} = - \sum \frac{h_j^0}{M_j} R_j \quad (2.57)$$

Avec h_j^0 l'enthalpie de formation des espèces j et R_j représente le taux de création volumétrique des espèces j .

Dans les parties solides de la cellule, l'équation d'énergie prend la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) + \nabla \cdot (\vec{v} \rho h) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_h \quad (2.58)$$

avec ρ la densité du solide, h enthalpie sensitive donnée par la forme : $\int_{T_{ref}}^T c_p dT$, k la conductivité thermique du solide, T la température et S_h les termes sources volumétriques de chaleur.

Le second terme à gauche de l'équation représente le transfert convectif d'énergie dû au mouvement de rotation ou de translation des solides. Le champ de vitesses \vec{v} est calculé à partir des données spécifiées dans la zone solides. Les termes à droite de l'équation sont respectivement ceux du flux thermique dû à la conduction et les termes sources volumiques à l'intérieur du solide.

Le transport net d'énergie à l'entrée du système est déterminé à partir des termes convectifs et de diffusion. Le terme de convection est fixé par la température d'entrée du système. Quant au terme de diffusion, il est dépendant du gradient du champ de température obtenu après calcul. Ainsi, le terme de diffusion (et par ce fait le transport net) n'est pas spécifié à priori.

L'équation de conservation pour les réactions électrochimiques, tenant compte des fractions massiques locales des espèces Y_i à travers la solution de l'équation de convection-diffusion prend la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = - \nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (2.59)$$

avec R_i , le taux net de production des espèces i au cours de la réaction et S_i est le taux de création par addition de la phase de dispersion plus d'autres sources prédéfinies. Une équation de cette nature est résolue pour $N-1$ espèces avec N le nombre total des espèces fluides présentes au cours de la réaction dans le système. Puisque la somme des fractions massiques des espèces est égale à l'unité, la N^{eme} fraction massique peut être obtenue en soustrayant la somme des $N-1$ de 1. C'est le cas par exemple du choix de l'azote avec une fraction massique au-delà des autres constituants de la cathode.

L'expression du flux de diffusion des espèces \vec{J}_i est définie de la manière suivante :

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad (2.60)$$

avec $D_{i,m}$ le coefficient de diffusion pour les espèces « i » dans le mélange. Dans tous les cas, l'équation de Maxwell-Stefan peut être résolue.

Dans la plupart des écoulements mixtes, le transport de chaleur dû à la diffusion :

$$\nabla \cdot \left[\sum_{i=1}^n h_i \vec{J}_i \right] \quad (2.61)$$

peut avoir un effet significatif sur le champ d'enthalpie et ne doit pas être négligé. En particulier lorsque le nombre de Lewis (2.62) de n'importe quelle espèce est loin de l'unité, il faut en tenir compte dans la relation.

$$L_{e_i} = \frac{k}{\rho c_p D_{i,m}} \quad (2.62)$$

2.4.2. Caractérisation des transferts thermiques internes

La littérature est globalement peu fournie dans ce domaine qui traite du phénomène de transferts de chaleur dans la pile. Une modélisation couplée des transferts de chaleur et de masse dans le cœur de la pile est fondamentale pour décrire correctement le phénomène de sorption de l'eau dans la membrane et par conséquent son hydratation. Cela dit, on peut à partir des hypothèses de simplification, discuter des sources de ces transferts thermiques afin de parvenir à une approche beaucoup plus élaborée et facile d'adaptation à notre modèle.

Les modèles monodimensionnels et bidimensionnels permettent une bonne compréhension des phénomènes dans le cœur de pile, mais ne permettent pas d'affirmer que les variations des concentrations ou des températures dans les canaux, entraînent une répartition non uniforme des densités de courant dans la cellule.

Ces modèles dont les résultats sont souvent confrontés aux résultats expérimentaux, permettent surtout une étude paramétrique pour l'optimisation des conditions de fonctionnement en humidification, en pression et en température et de quelques paramètres géométriques tels que l'épaisseur et la porosité des zones de diffusion ou la profondeur des canaux d'alimentation.

Sources de chaleurs internes

La localisation et la quantification des sources (ou puits) de chaleur est fondamentale pour la modélisation des transferts de chaleur. Par une analyse thermodynamique, Ramousse [RAM05] propose des équations des sources de chaleur en se basant sur des hypothèses qui consistent à dire que dans les conditions standards de température et de pression, l'énergie totale apportée par les deux gaz réactifs est égale à la différence d'enthalpie de formation de l'eau, puisque les enthalpies de formation des réactifs hydrogène et oxygène sont nulles dans ces conditions. Or pour le cas du fonctionnement d'une pile à combustible, les enthalpies molaires des gaz réactifs ne peuvent être considérés comme nulles. Cette différence de chaleur dégagée par l'opération est égale à :

$$\Delta H_f(T, P) = \Delta H_{f, H_2O}(T, P) - \Delta H_{f, H_2}(T, P) - \frac{1}{2} \Delta H_{f, O_2}(T, P) \quad (2.63)$$

L'indice « *f* » signifie « *formation* »

Seule la différence d'énergie de Gibbs, ΔG_f peut être récupérée sous la forme d'électricité :

$$\Delta G_f(T, P) = \Delta H_f(T, P) - T\Delta S_f(T, P) \quad (2.64)$$

ΔS_f représente la variation d'entropie molaire de la formation de l'eau dans les conditions de la conversion.

Entropie des demi-réactions d'oxydoréduction

Le bilan thermodynamique des demi-réactions fait intervenir l'entropie standard des espèces chargées. L'exposant « 0 » désigne les conditions standards.

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{f, H_2O_{liq}}^0 - \Delta S_{f, H_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta S_{f, O_2}^0 \quad (2.65)$$

Les phénomènes responsables d'un dégagement de chaleur dans le cœur de la pile ne sont pas vraiment identifiés quand bien même nous avons considéré des hypothèses qui peuvent être par ailleurs discutables, lié à la complexité des mécanismes mis en jeu et à leur évaluation.

Les discussions autour des simplifications que nous rencontrons dans la littérature diffèrent les unes des autres. Par exemple à partir des valeurs absolues relevées dans la littérature, Rockwood [ROC87] trouve une réaction exothermique à l'anode tandis que dans la plupart des cas elles le sont à la cathode à cause de la réaction de production de l'eau qui y est associée. Les demi-réactions aux électrodes sont à l'origine d'un dégagement réversible de chaleur. A cause des difficultés d'évaluation de l'entropie standard des ions et étant donné que seules les entropies des réactions sont les grandeurs mesurables, on admet par convention que l'hydrogène présente une enthalpie standard de formation et une enthalpie de Gibbs nulles. Ceci justifie l'hypothèse selon laquelle l'oxydation de l'hydrogène à l'anode n'entraîne pas de dégagement de chaleur et la réduction de l'oxygène à la cathode est seule à l'origine de la source de chaleur de réaction et cette valeur est estimée à :

$$Q_c^0 = 4,87.10^4 \text{ J.mol}_{H_2}^{-1} \quad (2.66)$$

Cette valeur représente la chaleur latente de vaporisation c'est-à-dire la différence d'enthalpie de formation d'eau liquide ou vapeur.

Ainsi de manière générale pour le modèle que nous présentons on considère que :
A l'anode on aura :

$$Q_a^{react} = 0 \quad (2.67)$$

Et à la cathode on aura :

$$Q_c^{react} = Q_c^0 \frac{i}{2F} M_{H_2O} A_{cv} \text{ W.m}^{-3} \quad (2.68)$$

Effet Joule

L'effet Joule dans la membrane est provoqué par la résistance au transfert protonique et se traduit par une source de chaleur volumique répartie uniformément dans son épaisseur. Les différentes corrélations tirées de la littérature pour le calcul de la résistance en fonction des conditions de fonctionnement ont été employées. Par conséquent, nous utiliserons la corrélation proposée par Neubrand [NEU03] pour le calcul de la résistance de la membrane R_m :

$$R_m = \frac{t_m}{C_s \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\Omega) \quad (2.69)$$

Elle correspond à la résistance globale de la membrane. Les variations de conductivité dans l'épaisseur de la membrane sont négligées, et la source de chaleur associée à l'effet Joule est donnée par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{R_m i^2}{t_m} \quad (\text{W.m}^{-3}) \quad (2.70)$$

avec t_m l'épaisseur de la membrane, $C_s = 15 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ la conductivité électrique de la membrane et $E_a = 15048 \text{ J.mol}^{-1}$ sa force électromotrice.

La variation de la chaleur interne est finalement due à l'effet des deux termes dont l'un est issu de la chaleur des réactions et l'autre de l'effet Joule.

2.5. Propriétés thermo physiques

L'écriture du modèle nécessite la connaissance des propriétés thermo physiques des différents matériaux constituant le cœur de la pile. Les conductivités thermiques des plaques bipolaires, des zones de diffusion et de la membrane sont des paramètres importants influant grandement les champs de température dans la pile. Il faut noter que le caractère poreux des milieux constituant le cœur de pile (zone de diffusion et membrane) modifie l'isotropie des transferts thermiques. Bernardi et Verbrugge [BER91] proposent d'utiliser des conductivités effectives

représentatives du transfert conductif voire conducto-convectif dans le matériau et dans ses pores. Elles sont fortement dépendantes de la nature et de la géométrie de la matrice solide, et de la nature du fluide interstitiel. Afin de rester dans l'ordre des calculs entrepris par nos prédécesseurs, nous comparons ces valeurs de la littérature rapportées dans le tableau 2.3 à celles que nous avons utilisées dans le modèle et qui sont issues pour la plupart des travaux de Dumercy [DUM04] car nos simulations seront comparées aux résultats obtenus avec son modèle.

Auteurs	Conductivités diffuseurs $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Yann [YAN04]	0,14
Dumercy [DUM04]	0,15
Ramousse [RAM05]	0,30
Gurau [GUR98]	0,34
Djilali [DJI02]	0,34
Nguyen [NGU04]	0,46
Ju [JU05]	0,95

Tableau 2.3 : Valeurs des conductivités des diffuseurs dans la littérature.

Dans le tableau 2-4 nous récapitulons les trois principales caractéristiques physiques employées pour le modèle. Pour la conductivité des diffuseurs nous avons retenu une valeur proche de celle employée par Yann [YAN04]. C'est cette valeur qu'emploie Dumercy [DUM04] dans son modèle. Cette valeur est retenue à cause de la géométrie du modèle présentant des échelles de longueur allant de quelques microns à quelques millimètres.

Matériaux	Composition cellule	Densité kg.m^{-3}	$C_p \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\lambda \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Graphite	Plaque bipolaire	1600	710	28
Téflon	Zone de diffusion et active	2200	1000	0,15
Nafion-117	Membrane électrolyte	2240	1046	0,186

Tableau 2.4: Caractéristiques physiques utilisées dans le modèle.

Dans le modèle proposé, le téflon remplace les feutres de carbone utilisés dans les PEMFC (zone de diffusion et de réaction). A noter que la condensation éventuelle de l'eau vapeur dans les zones de diffusion risque de modifier légèrement sa conductivité effective car la conductivité thermique de l'eau liquide est plus importante que celle des gaz. Ainsi les valeurs utilisées dans la littérature peuvent présenter des ordres de grandeur différents selon qu'on ait pris en compte la phase liquide ou pas. Compte tenu de sa faible épaisseur, nous considérons que la zone de réaction est une continuité de la zone de diffusion et par conséquent sa conductivité ne varie pas.

2.6. Adaptation du modèle au code CFD

La procédure de résolution est basée sur l'algorithme SIMPLE. Les équations de quantité de mouvement, de transport des espèces ainsi que les propriétés de mélange dans chaque volume de contrôle sont calculées, basées sur le contenu local d'espèces. On injecte à l'anode l'hydrogène alors que le mélange de gaz côté cathode contient de l'air humidifié. On prend en compte les conditions d'entrée et de sortie des gaz (vitesses, pression, température, fractions

massiques...). Pour tenir compte de la variation des fractions massiques des gaz, nous considérons que ceux-ci sont parfaits et incompressibles et que l'écoulement est en mode co-courant.

Les canaux de gaz (anode et cathode) mais également les deux membranes de diffusion ainsi que les zones de réactions sont considérés comme fluides afin de permettre la prise en compte des termes sources dans les équations de l'écoulement dans un milieu poreux. La membrane échangeuse de protons doit être considérée comme solide afin de limiter le passage des gaz d'une électrode à l'autre. Cette zone frontière entre les deux électrodes, ne doit laisser passer ni gaz de réaction, ni électrons. Seuls l'eau et les ions peuvent traverser cette membrane pour des raisons évidentes d'optimisation de réaction.

La prise en compte de la variation massique de l'eau dans chaque canal (mise en communication entre les canaux anode et cathode) nécessite le calcul d'équations différentielles couplées. On doit considérer les différentes variations des espèces (hydrogène à l'anode, oxygène à la cathode), d'eau vapeur et de la température en chaque point.

Les processus électrochimiques sont traités comme des réactions hétérogènes qui ont lieu au niveau des surfaces catalytiques au sein des deux zones dites de réaction (ou zones actives). La géométrie, les équations employées dans notre modèle ainsi que les conditions aux limites sont celles utilisées par Dutta [DUT05]. Certaines conditions limites d'entrée (telle que température du fluide et de la cellule) sont celles employées par Dumercy [DUM04].

Les termes sources traduisant les réactions électrochimiques sont calculés dans un programme écrit en langage C++ et leur intégration dans le modèle se fait par l'intermédiaire d'une commande UDF (User Define Functions). D'autres commandes nous permettent de faire entrer nos propres formulations et/ou valeurs pour les constituants. Ce sont par exemple les pressions, les températures, les fractions massiques, les vitesses ainsi que les propriétés physiques des matériaux utilisés dans la cellule.

2.6.1. Mise en place du modèle

La mise en place du modèle dans Fluent nécessite deux étapes majeures. La première consiste à produire le schéma et le maillage de la cellule en employant un logiciel approprié au code *CFD* à savoir *GAMBIT*, version 2.4. On spécifie les différentes zones de la cellule en leur attribuant respectivement les caractéristiques physiques appropriées. La seconde étape consiste à exporter le schéma de la cellule vers Fluent et à définir les conditions aux limites de l'écoulement afin de procéder à la simulation.

2.6.2. Les paramètres de simulation

La résolution complète avec Fluent des conditions fluidiques et thermiques dans la cellule nécessite la définition des paramètres et le choix des options suivants :

- résolution en schéma implicite ;
- domaine 3D ;
- régime permanent ;
- propriétés des fluides basées sur le mélange ;
- écoulement laminaire ;
- diffusion membranes poreuses : perméabilité 10^{12} m^{-2} ;
- vitesses d'entrée des canaux différentes suivant les mélanges de gaz et normale à la section;

- termes sources suivant les équations de production/consommation et de l'énergie ;
- pressions relatives à la sortie;
- température du fluide de refroidissement sur toutes les faces extérieures des canaux (plaque bipolaire) imposée;
- initialisation suivant les valeurs d'entrées dans toutes les zones et domaines (vitesses, température, fractions massiques, pression...);

2.6.3. Procédure de calcul

La procédure de calcul requiert un certain nombre d'opérations au préalable dont le synoptique global est donné en figure 2.10.

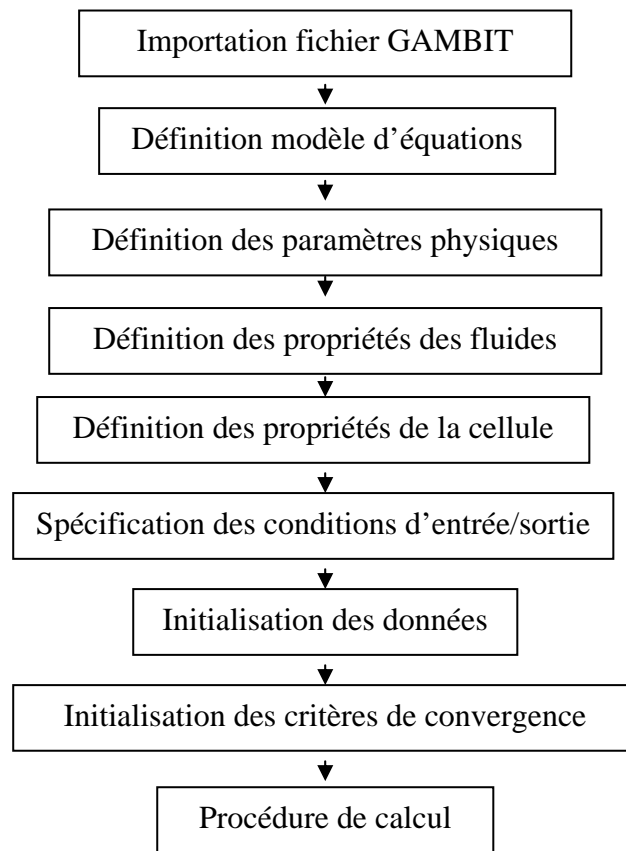


Figure 2.10 : Procédure générale de simulation.

2.7. Conclusion

Dans le modèle physique que nous avons présenté, après une brève description du banc d'essai et de la géométrie 3D d'une cellule, les équations employées dans le modèle ainsi que les conditions aux limites ont été discutées et retenues aux fins de validation. La validation de nos résultats doit reposer sur ceux obtenus à partir d'un essai sur la pile d'une part et sur des simulations des autres modèles d'autre part.

Dans son modèle, Dumercy [DUM04] a employé des résultats du banc d'essai. Il a considéré une mono cellule avec des canaux cathode et anode dépliés. Malgré la différence entre les deux géométries, nous avons employé les mêmes conditions d'entrée de son modèle sur une

géométrie réelle 3D et des équations de transport décrites par le modèle de Dutta [DUT04]. C'est ainsi qu'une description générale de ces équations de transport et des quantités de mouvement a été présentée pour tenir compte des propriétés de l'écoulement. Afin de tenir compte du couplage dans les canaux et de décrire le comportement thermique de la cellule nous avons estimé que les apports thermiques dans celle-ci sont dominés par la réaction chimique exothermique à la cathode et la résistance protonique de la membrane provoquant un échauffement. La production de la chaleur par dissociation de l'hydrogène à l'anode a été considérée négligeable.

Un outil de simulation, le code CFD Fluent a été choisi pour la résolution de notre modèle et pour cela, le synoptique général de calcul a été présenté pour tenir compte des conditions aux limites spécifiques à l'outil employé car elles nécessitent un certain ordre et une adaptation.

A la connaissance de tous ces éléments combinés, il conviendrait donc de procéder à leur validation pour être ensuite capable de présenter les résultats fiables par voie de simulation. C'est le but envisagé dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3

VALIDATION ET COMPARAISON DU MODELE

3.1. Introduction

Ce chapitre traite de la validation du modèle numérique développé appliqué aux canaux, tant du côté anode que du côté cathode. Les critères de validation sont complexes quand les géométries étudiées sont différentes les unes des autres. Par ailleurs, ils sont nombreux et le choix nécessite systématiquement de procéder à des hypothèses particulières. On peut ainsi valider un modèle en comparant les variables d'état des systèmes étudiés. Notre choix s'est porté sur le paramètre température de sortie de la pile pour l'ensemble des gaz d'alimentation. Ce paramètre est assurément le plus difficile à estimer compte-tenu de la difficulté du repérage de ces données, en particulier pour le canal de sortie cathodique avec une phase souvent mixte. Les autres résultats expérimentaux comme les pressions dans les canaux et les débits de sortie des gaz constituent aussi des paramètres clés pour valider le modèle de la mono cellule, voire des stacks à 3 cellules dans leur globalité. Une autre manière d'évaluer la précision du modèle est de le comparer à d'autres modèles numériques ayant traité des géométries similaires pour des phases expérimentales également voisines. Un des grands avantages de la simulation comparativement à l'expérimentation est de pouvoir « accéder » à des températures souvent inatteignables expérimentalement, de manière peu coûteuse et sans risque particulier pour le système réel. Ainsi, comparer notre modèle à d'autres modèles issus de la littérature passe par la comparaison des profils de température et des pressions internes (totales ou partielles) de la pile, quel que soit le repère d'axe choisi (dans le canal ou dans l'épaisseur de la cellule). On peut aussi confronter les débits totaux ou partiels locaux dans la cellule elle-même, en bonne adéquation avec le respect de la consommation totale de chaque réactif.

La validation du modèle doit être effective pour plusieurs points de fonctionnement. Ces points particuliers sont définis par un régime opératif spécifique. Ce régime est avant tout caractérisé par une charge appliquée au stack imposant une densité de courant. Néanmoins, l'hygrométrie de l'air, l'écart de pression entre les gaz anode et cathode, la pression d'alimentation des réactifs ou encore la stoechiométrie sont autant d'autres paramètres caractérisant les phases expérimentales. En toute rigueur, un point expérimental de fonctionnement ne suffit pas à valider intégralement un modèle. Deux points au minimum sont généralement nécessaires. Les données expérimentales accessibles constituent en partie les conditions initiales et aux limites du modèle et en partie les critères de validation. Ces données d'entrée du modèle ne doivent être ni trop proches, ni trop éloignées. En effet, la proximité de ces points présente le risque d'avoir un modèle peu fidèle à l'expérimentation à l'extérieur de cette gamme opératoire (problème d'extrapolation). Réciproquement, l'éloignement de ces points de fonctionnement (état d'équilibre sur le plan thermodynamique), présente le risque de linéariser le fonctionnement du stack dans la gamme opératoire et de passer à travers un comportement caractéristique expérimental.

En toute rigueur, la validation d'un modèle ne se fait qu'à travers une comparaison (et convergence) des résultats simulés avec ceux issus de l'expérience. La comparaison est

réalisable avec d'autres modèles moyennant les hypothèses suivantes : les structures étudiées sont géométriquement proches et les variables d'entrée des simulations sont similaires. L'expérience montre dans les modèles développés que si la structure physique de la cellule est globalement respectée, la géométrie est peu comparable. Ainsi, la prise en compte de la géométrie des canaux n'est que rarement réalisée car cet aspect nécessite des outils de simulations spécifiques tels que la CFD (Computational Fluid Dynamics). La majorité des études sont monodimensionnelles, voire bidimensionnelles et par ailleurs, les cas 2D sont souvent du pseudo 2D car les conditions aux limites pariétales (diffuseur-canaux) obtenues par simulation monodimensionnelle sont appliquées comme conditions aux limites à la structure membranaire dans une direction perpendiculaire. De surcroît, les canaux modélisés respectent bien souvent la longueur globale dans la cellule mais rarement les diamètres hydrauliques lors d'une étude globale de cellule. En revanche, des études locales considèrent souvent les diamètres hydrauliques et les géométries réelles, mais généralement au travers de canaux dépliés et sans tenir compte des transferts dans la seconde et a fortiori dans la troisième dimension. Un autre inconvénient est souvent l'absence de prise en compte des pertes de charge singulières, mais exclusivement régulières. Cet aspect n'est pas sans conséquence sur les pressions partielles des gaz.

Les paramètres d'entrée de nos simulations sont les densités de courant qui caractérisent la charge de la pile, les températures d'entrée d'eau et des gaz anodique et cathodique ainsi que les fractions massiques d'entrée et les débits des espèces gazeuses.

Notre modèle est validé dans ce chapitre par rapport à des phases expérimentales réalisées sur un stack de 3 cellules (section du canal de gaz $1 \times 1 \text{ mm}^2$) au sein de notre laboratoire [DUM04], [HAR05], [HAJ08]. Il est par ailleurs comparé aux résultats des simulations d'autres auteurs [DUM04], [RAM05] dans des domaines d'application similaires à ceux de notre stack.

3.2. Méthodologie

La figure 3.1 représente le synoptique de la méthodologie suivie pour valider le modèle développé. Deux points de fonctionnement au minimum (n°1 et n°3) sont nécessaires. Nous avons volontairement intégré un essai n°2 intermédiaire en densité de courant pour éviter une divergence des simulations avec l'expérimentation entre les deux points opératifs extrêmes en densité de courant.

Chacun de ces points de fonctionnement de la pile est caractérisé par une densité de courant « i » (A.cm^{-2}), une température d'entrée des gaz T_g (K) à l'anode et à la cathode, une température d'entrée de l'eau de refroidissement T_e (K), une pression d'entrée P_e (Pa) pour les deux gaz d'alimentation, une hygrométrie (φ) à la cathode (%), ainsi que des débits et les fractions massiques ou molaires des gaz en entrée de l'anode et de la cathode. A partir de ses données d'entrée, les pertes de charges, les températures dans la structure solide ainsi que les débits de sortie sont comparés entre les valeurs expérimentales issues des essais de Dumercy [DUM04] et de Hajjej [HAJ08] et les simulations du modèle mono cellulaire par FLUENT. De manière connexe à nos phases de validation, une comparaison des températures du modèle est réalisée avec des températures internes expérimentales (côté anode) récemment obtenues par une expérimentation spécifique réalisée au sein de notre laboratoire [HAJ08].

Parallèlement aux résultats expérimentaux, il est envisageable de faire une comparaison du modèle avec d'autres modèles existants issus de la littérature [DUM04], [RAM05]. De

nombreux paramètres internes de la géométrie sont accessibles et comparables entre les différents modèles.

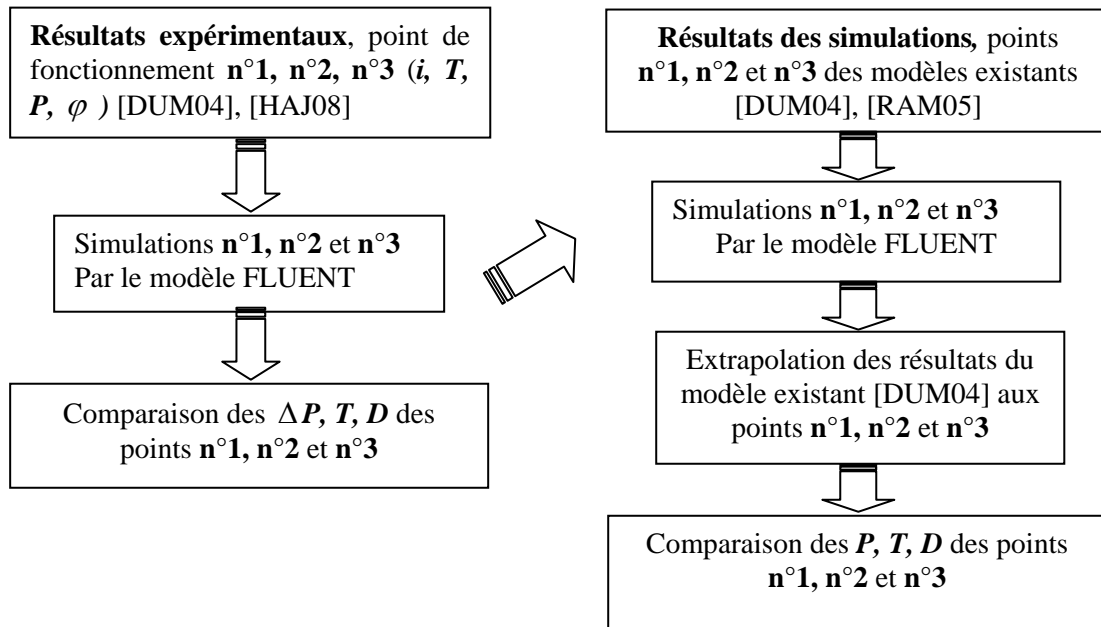


Figure 3.1. Méthodologie de validation suivie

3.3. Description des résultats expérimentaux

3.3.1. Introduction

Les données expérimentales sont utilisées comme données d'entrée (conditions aux limites, débits, pressions,...) du modèle numérique CFD développé. La simulation du modèle est réalisée pour des points de fonctionnement spécifiques imposés par les contraintes opératives. Enfin une comparaison des résultats expérimentaux issus des essais de [DUM04] et [HAJ08] avec les résultats simulés par FLUENT aux mêmes points de fonctionnement est réalisée. Le choix des paramètres comparés est souvent pris par défaut car la métrologie équipant les bancs d'essai piles à combustible est complexe et malheureusement limitée.

3.3.2. Paramètres de validation

Les paramètres expérimentaux de comparaison sont les pertes de charges et les températures de sortie qui dépendent étroitement de la charge appliquée à la pile et des conditions de fonctionnement en température. Il est important de rappeler que la comparaison faite des pertes de charges permet d'approcher et de comprendre son influence sur les pressions partielles des gaz dans les canaux. La diminution (ou augmentation) des pressions partielles des gaz est directement liée à leur consommation (ou production) lors de la réaction électrochimique dans la cellule. Conjointement aux pressions totales, les débits en sortie des canaux fluides sont aussi des critères de validation des modèles puisque ces données dépendent directement du taux de consommation de la pile et donc aussi de l'évolution in situ des pressions partielles. Les autres modèles numériques ([DUM04], [RAM05]) ne sont pas utilisés à ce stade de la validation mais serviront exclusivement d'outil de comparaison. Les

températures moyennes de la plaque bipolaire et du diffuseur aux 16 points de mesure constituent des critères de validation plus discutables. Les raisons en sont l'incertitude de la mesure au regard du positionnement délicat des capteurs dans la pile et le fait que la plaque bipolaire n'est pas « physiquement » représentée dans notre modèle mais est considérée comme une condition aux limites.

3.3.3. Résultats expérimentaux

3.3.3.1. Essais de Dumercy [DUM04]

Les essais de Dumercy [DUM04] que nous utilisons pour la validation du modèle sont réalisés sur un stack de 3 cellules avec une aire active de 100cm² et des canaux de section de passage 1x1mm². Deux températures d'eau de refroidissement différentes ont été considérées: 323 et 333 K. Trois essais pour différentes densités de courant (0,3, 0,4 et 0,5 A.cm²) ont également été effectués pour une alimentation en hydrogène sec (0% d'hygrométrie) et en air totalement humide après son passage dans le bouilleur (100% d'hygrométrie).

3.3.3.2. Essais de Hajje [HAJ08]

Les essais réalisés par Hajje [HAJ08] l'ont été aussi sur un stack de 3 cellules d'UBZM (Ulmer BrennstoffzellenManufaktur) avec une aire active de 100 cm² et des canaux de section de passage de 1x1mm². Ces essais ont été réalisés pour une gamme de densité de courant allant de 0,04 à 0,8 A.cm². Pour rester conforme aux essais de Dumercy [DUM04] et à nos simulations, seules des comparaisons sont réalisées pour des densités de courant de 0,3-0,4 et 0,5 A.cm² et une température d'entrée d'eau de 328 K.

Le tableau 3.1 synthétise les données expérimentales utilisées comme données d'entrée de notre modèle sous FLUENT, tant du côté anode que du côté cathode.

Essais de validation		Anode	Cathode
Température entrée gaz (K)	[DUM04]	298	300
	[HAJ08]	299	311
Densité de courant (A.cm ²)	[DUM04]	0,3 ; 0,4 ; 0,5	0,3 ; 0,4 ; 0,5
	[HAJ08]	0,3 ; 0,4 ; 0,5	0,3 ; 0,4 ; 0,5
Hygrométrie (%)	[DUM04]	0	100
	[HAJ08]	0	0, 20, 40, 60, 80,100
Température entrée eau (K)	[DUM04]	323 et 333	323 et 333
	[HAJ08]	328	328

Tableau 3.1 : Paramètres d'entrée expérimentaux utilisés pour la validation comme conditions aux limites et initiales du modèle [DUM04] et [HAJ08]

Le tableau 3.2 présente les débits d'entrée employés dans les simulations FLUENT et repris des études expérimentales de référence.

i (A.cm ⁻²)	Débits H ₂ (Nl.min ⁻¹)		Débits AIR (Nl.min ⁻¹)	
	[HAJ08]	[DUM04]	[HAJ08]	[DUM04]
0,3	0,13	0,13	0,66	0,7
0,4	0,18	0,16	0,88	0,9
0,5	0,22	0,33	1,09	1,43

Tableau 3.2 : Débits d'entrée des essais de [DUM04] et de [HAJ08] côtés anode et cathode.

La figure 3.2 montre le plan de la plaque Diffuseur-Electrode-Membrane-Electrode-Diffuseur côté anodique sur laquelle ont été implantés 16 thermocouples de type K. Afin de ne pas créer de contraintes mécaniques et de problèmes d'étanchéité, de petites saignées ont été réalisées dans la plaque bipolaire. Compte-tenu de la position de ces capteurs à l'interface entre les domaines solides de la plaque et du diffuseur, il est relativement complexe d'évaluer précisément la conséquence que cette considération peut engendrer sur la température de l'interface. Par ailleurs, nous rappelons que notre modèle considère la température de la plaque bipolaire comme une condition aux limites. Ainsi la structure n'apparaît pas dans notre modèle. Il convient toutefois de vérifier que la température de la condition aux limites (diffuseur anodique) est conforme à la température moyenne de ces 16 capteurs implantés.

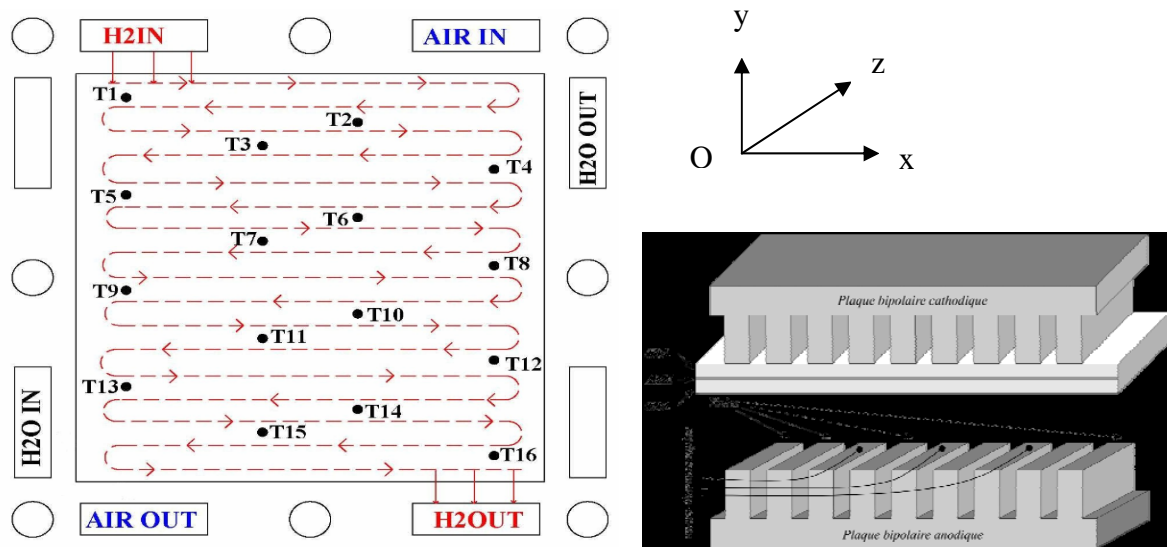


Figure 3.2 : Positionnement des thermocouples pour la mesure de la température au sein de la GDL (Gas Diffusion Layer) anodique.

3.3.3.3. Validation du modèle mono cellule avec les essais de Dumercy [DUM04]

Le tableau 3.3 présente les résultats expérimentaux et simulés de pertes de charges relatives aux tests réalisés par [DUM04]. La longueur totale dépliée du canal de la cellule ayant servie aux essais de [DUM04] est d'environ 2,1m. Dans le modèle mono cellule FLUENT la longueur totale du canal déplié est de 1,257m. Puisqu'il existe une différence dans les structures des canaux, les comparaisons sont faites entre les valeurs des pertes de charges des essais de Dumercy [DUM04] et les pertes de charges théoriques conformes à ses dimensions d'une part, et d'autre part entre les pertes de charges des simulations FLUENT et les pertes de charges théoriques conformes aux dimensions des longueurs des canaux employés.

Une comparaison des valeurs relatives est présentée dans le tableau 3.3. On remarque que les valeurs des écarts relatifs entre les résultats expérimentaux et théoriques des essais de Dumercy [DUM04] sont plus élevées par rapport à celles obtenues par les simulations FLUENT tant du côté anode que du côté cathode. Compte tenu de ce fait, on peut accorder la même confiance aux résultats expérimentaux et à la simulation.

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$		0,3	0,4	0,5
Vitesse (m.s ⁻¹)	Anode	2,17	2,67	5,5
	Cathode	11,7	15	23,8
ΔP_{th}	Anode	1172	1442	2988
	Cathode	15306	20315	35160
ΔP_{exp}	Anode	1829	2398	3599
	Cathode	17499	23998	37999
$\frac{\Delta P_{exp} - \Delta P_{th}}{\Delta P_{exp}}$	Anode	35,9%	39,8%	16,9%
	Cathode	12,5%	15,3%	7,5%
ΔP_{flu-th}	Anode	705	869	1804
	Cathode	9949	13446	24260
$\Delta P_{flu-sim}$	Anode	936	1133	2585
	Cathode	10478	14904	28923
$\frac{\Delta P_{flu-sim} - \Delta P_{flu-th}}{\Delta P_{flu-sim}}$	Anode	24,6%	23,3%	30,2%
	Cathode	5%	9,7%	16,1%

Tableau 3.3 : Comparaison des pertes de charges expérimentales et simulées à l'anode et à la cathode : validation avec les essais de [DUM04].

3.3.3.4. Validation du modèle mono cellule FLUENT avec les essais de Hajjej [HAJ08]

Comparaison des pertes de charges simulées et expérimentales dans des canaux

De la même manière que pour les essais de Dumercy [DUM04], les pertes de charges dans les canaux des gaz obtenues par les essais de Hajjej [HAJ08] ont été comparées aux pertes de charges théoriques relatives aux dimensions des canaux de la cellule. Il s'agit de la même cellule que celle employée par Dumercy [DUM04]. Le tableau 3.4 nous en donne les valeurs. Les valeurs des pertes de charges obtenues par des essais de Hajjej [HAJ08] sont les valeurs moyennes de nombreuses mesures réalisées pour différentes densités de courant. On constate par ailleurs que les essais de Hajjej [HAJ08] produisent des résultats dont les écarts relatifs sont proches. Par contre, les résultats des simulations FLUENT restent pour le moins homogènes dans la gamme des débits utilisés. On peut s'accorder à dire que les résultats des essais de Hajjej [HAJ08] et les simulations FLUENT sont acceptables dans la gamme des écarts qu'ils présentent.

i (A.cm ⁻²)		0,3	0,4	0,5
Vitesse (m.s ⁻¹)	Anode	2,17	3	3,67
	Cathode	11	14,7	18,2
ΔP_{th}	Anode	1172	1623	1987
	Cathode	14284	19848	25464
ΔP_{exp}	Anode	1382	1720	2058
	Cathode	13994	19074	24169
$\frac{\Delta P_{exp} - \Delta P_{th}}{\Delta P_{exp}}$	Anode	15,2%	5,7%	3,5%
	Cathode	2,1%	4,1%	5,4%
ΔP_{flu-th}	Anode	705	977	1197
	Cathode	9246	13116	17129
$\Delta P_{flu-sim}$	Anode	936	1374	1599
	Cathode	9624	14409	19695
$\frac{\Delta P_{flu-sim} - \Delta P_{flu-th}}{\Delta P_{flu-sim}}$	Anode	24,6%	28,9%	25,1%
	Cathode	3,9%	8,9%	13%

Tableau 3.4 : Comparaison des pertes de charges expérimentales et simulées à l'anode et à la cathode : validation avec les essais de [HAJ08].

Comparaison des températures expérimentales et simulées dans le diffuseur anodique

Les valeurs des températures en surface de diffuseur sont toutes issues des 16 thermocouples positionnés de manière homogène côté anodique. Nous avons réalisé un plan de coupe par simulation dans la GDL (Gas Diffusion Layers) de l'anode à une profondeur correspondant au ½ diamètre du thermocouple qui a un diamètre de 70µm. Nous supposons que l'élasticité relative du diffuseur correspond lors du serrage des plaques bipolaires à une déformation de la GDL correspondant à ce demi-diamètre, soit 35µm. Cette épaisseur correspond par ailleurs à peu près à la saignée d'implantation des fils dans la plaque bipolaire.

La figure 3.3 présente les mesures expérimentales de températures de la GDL anodique comparées aux valeurs simulées avec FLUENT. Afin de mieux représenter les phénomènes physiques, l'écart relatif est donné en fonction de la valeur de l'écart absolu ($T_{moy-exp} - T_e$) entre la température moyenne des mesures et la température considérée à l'entrée du système (tableau 3.5). Cette différence est de 1,4 K. les écarts caractéristiques étant faibles, cela met en évidence la dispersion des mesures des températures dans la GDL entre les valeurs mesurées par les thermocouples et celles obtenues par simulation FLUENT. On remarque une baisse de température dans les régions de sortie.

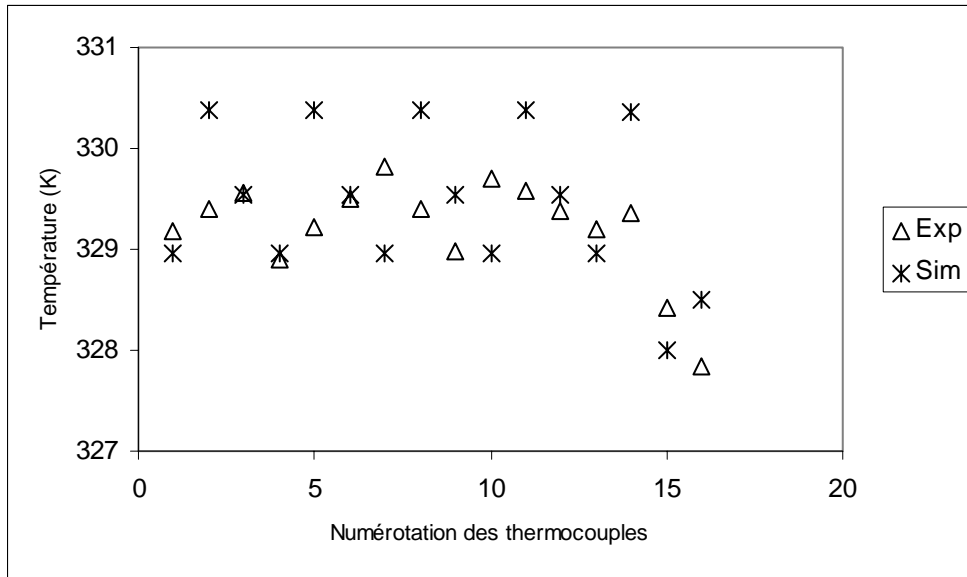


Figure 3.3 : Comparaison des températures expérimentales et simulées du diffuseur à l'anode. $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$.

Mesures	T_{exp} (K)	T_{sim} (K)	$T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}}$ (K)	$\frac{ T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} }{T_{\text{moy-exp}} - T_e}$	$\frac{1}{16} \sum_1^{16} T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} $	$\frac{1}{16} \sum_1^{16} \frac{ T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} }{T_{\text{moy-exp}} - T_e}$
T1	329,2	329,0	0,2	14,2%	0,5 K	37,4%
T2	329,4	330,4	-1	71,4%		
T3	329,6	329,5	0,1	7,1%		
T4	328,9	329,0	-0,1	7,1%		
T5	329,2	330,4	-1,2	85,4%		
T6	329,5	329,5	0	0%		
T7	329,8	329,0	0,8	57,1%		
T8	329,4	330,4	-1	71,4%		
T9	329,0	329,5	-0,5	35,7%		
T10	329,7	329,0	0,7	50%		
T11	329,6	330,4	-0,8	57,1%		
T12	329,4	329,5	-0,1	7,1%		
T13	329,2	329,0	0,2	14,2%		
T14	329,4	330,4	-1	71,4%		
T15	328,4	328	0,4	28,5%		
T16	327,8	327,5	0,3	21,4%		

Tableau 3.5 : Comparaison des mesures de températures anodiques expérimentales et simulées. $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 3.4 présente les mesures des températures effectuée sur la GDL anodique comparativement aux mesures de simulation par FLUENT, pour une densité de courant de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$. On constate les mêmes variations que pour la densité de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ à la seule différence que le niveau global de température augmente, traduisant ainsi l'effet de la densité de courant sur celle-ci. La différence absolue entre la valeur moyenne des mesures et la température à l'entrée du système est de $2,3 \text{ K}$. On note également un abaissement des

températures expérimentales et simulées dans les régions proches de la sortie dans le sens des écoulements.

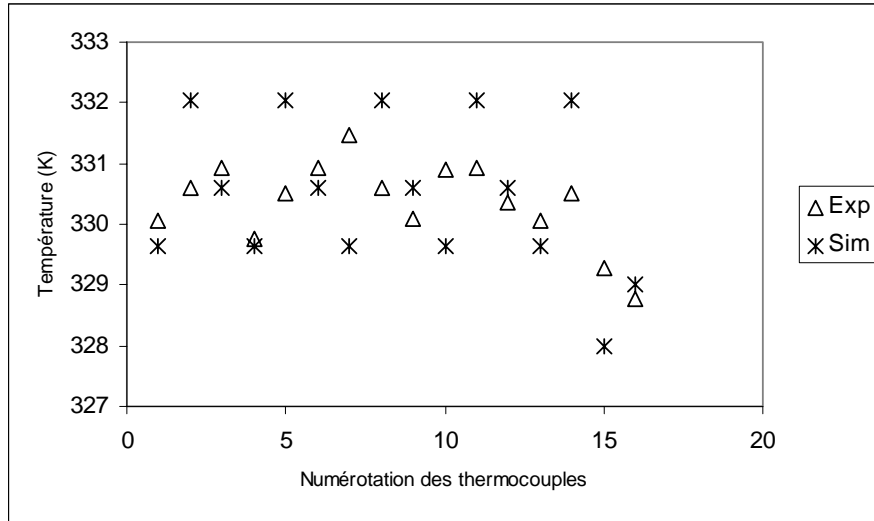


Figure 3.4 : Comparaison des températures expérimentales et simulées du diffuseur à l'anode, $i = 0,5 \text{ A.cm}^{-2}$.

Mesures	T_{exp} (K)	T_{sim} (K)	$T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}}$ (K)	$\frac{ T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} }{T_{\text{moy-exp}} - T_e}$	$\frac{1}{16} \sum_1^{16} T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} $	$\frac{1}{16} \sum_1^{16} \frac{ T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} }{T_{\text{moy-exp}} - T_e}$
T1	330,1	329,6	0,5	21,7%	0,8 K	37,2%
T2	330,6	332,0	-1,4	60,8%		
T3	330,9	330,6	0,3	13%		
T4	329,8	329,7	0,1	4,3%		
T5	330,5	332,0	-1,5	65,2%		
T6	330,9	330,6	0,3	13%		
T7	331,5	329,7	1,8	78,2%		
T8	330,6	332,0	-1,4	60,8%		
T9	330,1	330,6	-0,5	21,7%		
T10	330,9	329,7	1,2	52,2%		
T11	330,9	332,0	-1,1	47,8%		
T12	330,4	330,6	-0,2	8,7%		
T13	330,1	329,7	0,4	17,4%		
T14	330,5	332,0	-1,5	65,2%		
T15	329,3	328,0	1,3	56,5%		
T16	328,8	329,0	-0,2	8,7%		

Tableau 3.6 : Comparaison des mesures de températures anodiques expérimentales et simulées. $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 3.5 présente les mesures de températures anodiques effectuées comparées aux températures simulées sous FLUENT pour une densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$. L'écart absolu entre les valeurs des mesures et la température à l'entrée du système est de 3,2 K. une fois de plus on remarque un abaissement de la température dans les régions proches de la sortie.

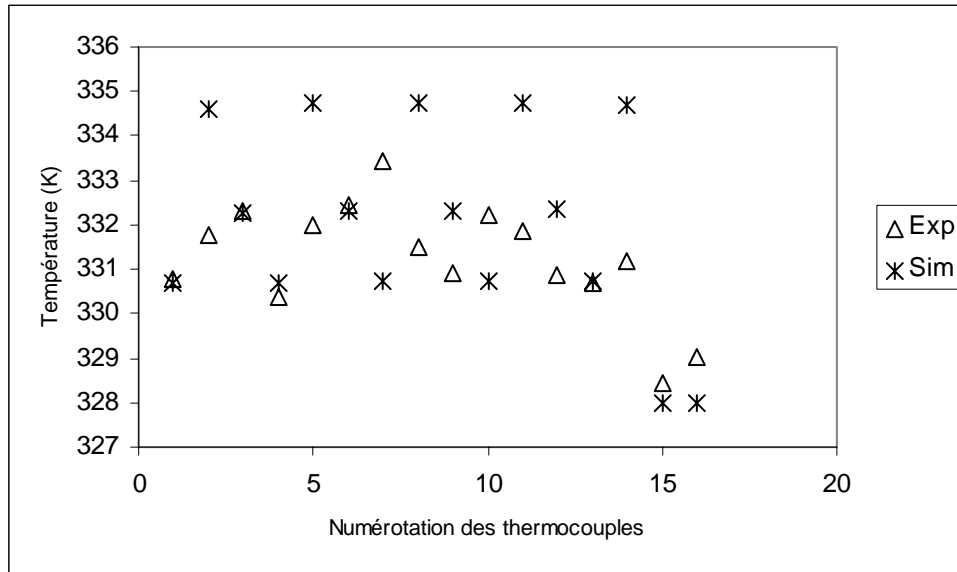


Figure 3.5 : Comparaison des températures expérimentale et simulée du diffuseur à l'anode, $i=0,8 \text{ A.cm}^{-2}$.

Mesures	T_{exp} (K)	T_{sim} (K)	$T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}}$ (K)	$\frac{ T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} }{T_{\text{moy-exp}} - T_e}$	$\frac{1}{16} \sum_1^{16} T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} $	$\frac{1}{16} \sum_1^{16} \frac{ T_{\text{exp}} - T_{\text{sim}} }{T_{\text{moy-exp}} - T_e}$
T1	330,8	330,7	0,1	3,1%	1,4 K	39,8%
T2	331,8	334,6	-2,8	87,5%		
T3	332,3	332,3	0	0%		
T4	330,4	330,7	-0,3	9,3%		
T5	332,0	334,7	-2,7	84,3%		
T6	332,4	332,3	0,1	3,1%		
T7	333,4	330,7	2,7	84,3%		
T8	331,5	334,7	-3,2	1%		
T9	330,9	332,3	-1,4	43,7%		
T10	332,2	330,7	1,5	46,8%		
T11	331,9	334,7	-2,8	87,5%		
T12	330,9	332,3	-1,5	46,8%		
T13	330,7	330,7	0	0%		
T14	331,2	334,1	-3,1	96,8%		
T15	328,4	328,0	0,4	12,5%		
T16	329,0	328,0	1,0	31,2%		

Tableau 3.7 : Comparaison des mesures de températures anodiques expérimentales et simulées. $i=0,8 \text{ A.cm}^{-2}$

Les résultats présentés dans les tableaux 3.5, 3.6 et 3.7 ont montré de façon globale que la température dans une structure solide de la cellule dépend fortement de la densité de courant et des réactions à l'intérieur de la pile. Elle n'est pas homogène d'un point de mesure à l'autre mais les valeurs moyennes ne présentent pas de très grands écarts. Les écarts constatés peuvent s'expliquer par le degré de précision des mesures expérimentales de température. Il est possible que l'effet « pont thermique » des fils de thermocouples soit à l'origine de la

sous-estimation de ces mesures expérimentales. Les conditions aux limites employées pour la simulation FLUENT ne sont pas les mêmes que celles des essais pour lesquels les thermocouples ont été implantés. Cela peut également engendrer des incertitudes dans les résultats. La chute de température dans les régions proches de la sortie traduit le phénomène d'appauvrissement en gaz ainsi que les effets de bord dus aux conditions limites extérieures, notamment la température de l'eau de refroidissement. Les essais sont pratiqués sur une cellule tri-serpentine ; ce qui signifie un débit important de gaz. De façon globale, la cellule est plus refroidie par cette configuration et cela peut avoir comme conséquence une baisse de la température de la cellule multicanaux comparée la cellule monocanal. Toutefois, on peut dire qu'il y a un bon accord des valeurs de température à la GDL anodique entre les mesures expérimentales et les simulations FLUENT.

Comparaison des débits volumiques expérimentaux et simulés des gaz en sortie de canaux

Les figures 3.6 et 3.7 indiquent les débits volumiques expérimentaux ([HAJ08], [DUM04]) et simulés (mono cellule FLUENT) des gaz en sortie de canaux anode et cathode pour différentes densités de courant. En simulation FLUENT, les valeurs sont obtenues en ayant considéré les mêmes débits volumiques d'entrée que ceux rapportés par les différents essais pour différentes densités de courant.

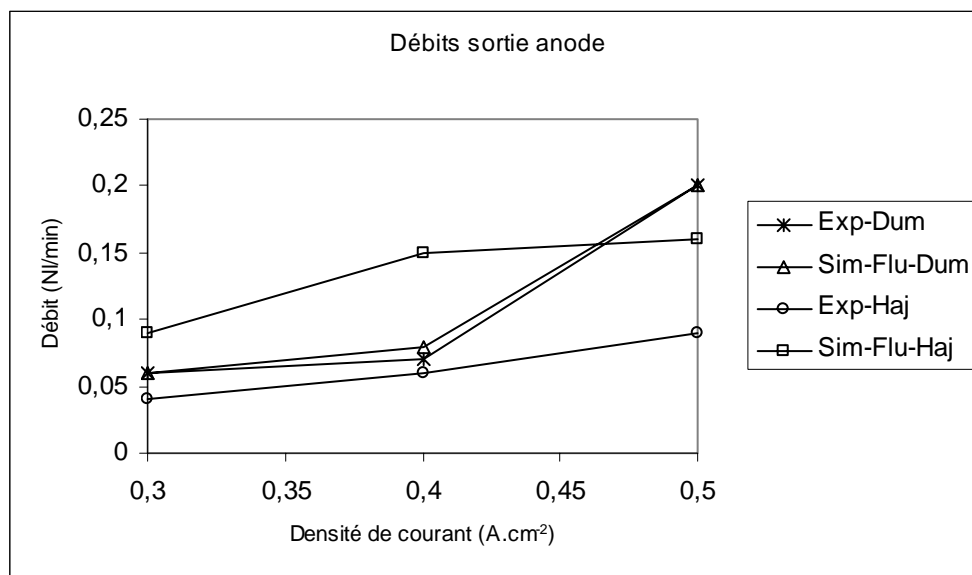


Figure 3.6 : Comparaison des débits volumiques expérimentaux de [HAJ08], [DUM04] et simulés FLUENT en sortie de l'anode.

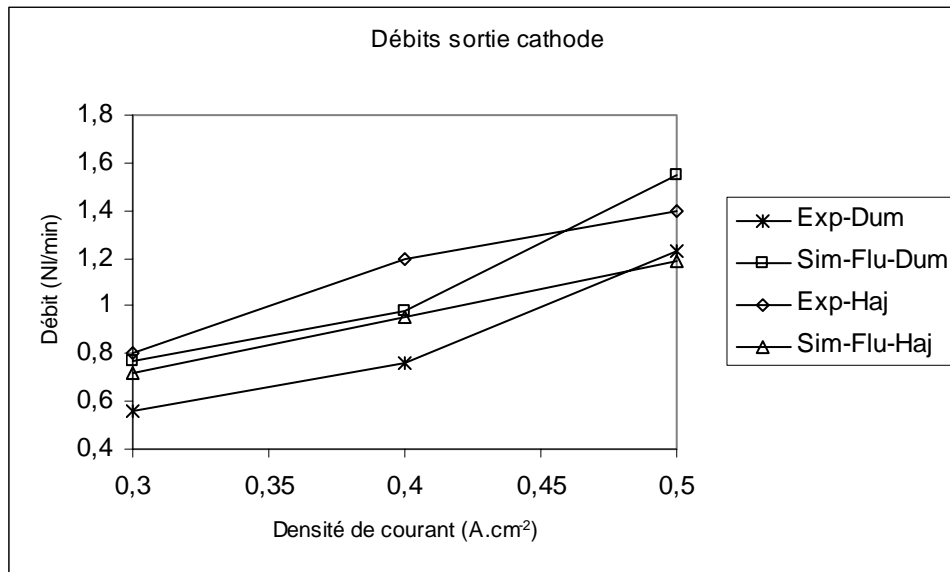


Figure 3.7 : Comparaison des débits volumiques expérimentaux de [HAJ08], [DUM04] et simulés FLUENT en sortie de la cathode.

Les débits volumiques de sortie sont plus élevés du côté de l'anode en simulation FLUENT par rapport aux valeurs expérimentales de Hajje [HAJ08]. Cette différence de débits peut avoir plusieurs explications, parmi lesquelles celle liée à la structure et aux propriétés diffusives de la cellule. Cependant pour les mêmes densités de courant et pour les mêmes débits d'entrée, on constate que les débits de sortie de la simulation FLUENT côté cathodique sont inférieurs aux valeurs expérimentales de Hajje [HAJ08]. Cela peut être lié à la consommation de l'oxygène et à la production de la vapeur d'eau. Quant aux valeurs des débits de sortie des essais de Dumercy [DUM04], à l'anode, elles sont inférieures aux valeurs de simulation FLUENT mais restent très proches par rapport à l'anode avec les valeurs de Hajje [HAJ08]. Il en est de même des valeurs de débits à la cathode, elles sont très proches. Cela montre que si les canaux d'alimentation des gaz sont les mêmes pour les cellules des essais de Dumercy [DUM04] et de Hajje [HAJ08], les structures diffusives n'ont pas les mêmes propriétés.

3.4. Description des modèles comparatifs : mono cellule (FLUENT), stack 3 cellules ([DUM04]), pseudo-2D ([RAM05]).

3.4.1. Introduction

Il est intéressant de comparer notre modèle développé avec certains modèles déjà existant. Cette comparaison n'entre pas en ligne de compte pour valider le modèle développé mais montre sa cohérence d'ensemble. Il est a priori prévisible qu'un modèle tenant compte de la géométrie réelle fournisse des résultats de simulation plus fidèles et conformes au processus expérimental. Par ailleurs, la prise en compte d'une géométrie réelle n'est un gage de qualité que si les phénomènes physiques pris en compte sont identiques à ceux utilisés par les modèles comparatifs, voire plus développés. Les deux modèles de comparaison que nous présentons considèrent des canaux dépliés, sans prise en compte des pertes de charge régulières. En revanche les deux modèles prennent en compte le modèle de Stefan-Maxwell pour la diffusion des espèces en monodimensionnel dans l'ensemble diffuseur-électrode-membrane. Par ailleurs, et c'est un point notable, ils considèrent que l'eau reste à l'état vapeur

au sein même de l'espace diffuseur – électrode – membrane. Il s'agit ici de la limitation physique de l'ensemble des modèles développés dans la littérature. La prévision d'apparition et de localisation de la phase condensée est un des apports de notre travail. En revanche, les conséquences de cette phase liquide sur le noyage des sites réactionnels ne sont pas traitées. Pourtant, les effets sont considérables. Ainsi, dans un tel cas de figure, la pile est mise en situation déséquilibrée, avec une perte d'intensité et un blocage (variation locale de concentration) au niveau des diffuseurs. La conséquence immédiate est une diminution des sources internes de chaleur liées à la diminution des enthalpies des réactions, tant d'oxydation de l'hydrogène que de réduction de l'oxygène. Toutefois, un modèle prenant en compte la formation initiale de la phase condensée permet d'agir rapidement sur la commande du système pour augmenter la température de la pile, cette rapidité dépendant des chaleurs spécifiques des structures solides et fluides de la pile qui sont fonctions de la température et des enthalpies pour les gaz. Ces paramètres sont des contraintes subies par le système, d'où l'intérêt de gagner en temps de réaction.

3.4.2. Modèle du stack de 3 cellules de Dumercy [DUM04].

Ce modèle de type « canal déplié » sur un stack de 3 cellules a été développé au sein du laboratoire L2ES dans le cadre d'une thèse de doctorat soutenue en 2004 par Dumercy [DUM04]. Il fait partie des premiers modèles développés avec comme champ d'application les PEMFC de faibles puissances, de l'ordre de 1kW maximum pour 500 W électriques. Les résultats de simulation du modèle de Dumercy [DUM04] sont présentés pour 3 et 20 cellules. Etant donné que les simulations FLUENT sont réalisées sur une mono cellule, une extrapolation des résultats de Dumercy [DUM04] est nécessaire afin de ramener ses modèles de 3 et 20 cellules à celui d'une mono cellule. Les résultats deviennent alors comparables à ceux de notre modèle mono cellulaire FLUENT.

Ce modèle thermique est un modèle multi-cellules dont les transferts de masse et de chaleur au sein de la structure EME sont étudiés par méthode nodale. Le modèle de diffusion 1D au sein de la membrane et des diffuseurs est un modèle de Stefan-Maxwell. En revanche, au sein des canaux fluides, une modélisation fluide relativement fine est réalisée par différences finies sur un canal déplié. Le couplage semi-fort permet de modéliser des écoulements gazeux anodiques et cathodiques en co-courant et contre courant. L'approche de ce dernier modèle est fondamentalement la même que celle envisagée avec FLUENT avec des temps de calcul beaucoup plus longs. Par ailleurs, dans le modèle 3 cellules développé, les canaux fluides sont considérés de manière globale. Ainsi, la hauteur de pile est séparée en trois niveaux possédant chacun un canal d'eau, un canal d'hydrogène et un canal d'air. Les débits globaux sont adaptés ainsi que les diamètres hydrauliques. Les sources de chaleur des enthalpies des réactions sur les deux électrodes sont également adaptées à la géométrie considérée. En revanche les chaleurs latentes et les phénomènes de changement de phase ne sont pas considérés.

3.4.3. Modèle pseudo-2D de Ramousse [RAM05]

Cette réalisation présentée en 2005 dans le cadre d'une thèse de Doctorat est un modèle nodal pseudo-2D. Comme tous les modèles, il présente de nombreuses simplifications, tant géométriques que physiques. En effet, les modèles des écoulements dans les canaux dépliés sont monodimensionnels selon l'axe (O_x) et couplés avec les transferts massiques des espèces et thermiques dans la dimension perpendiculaire selon un axe électrode-membrane-électrode (O_y).

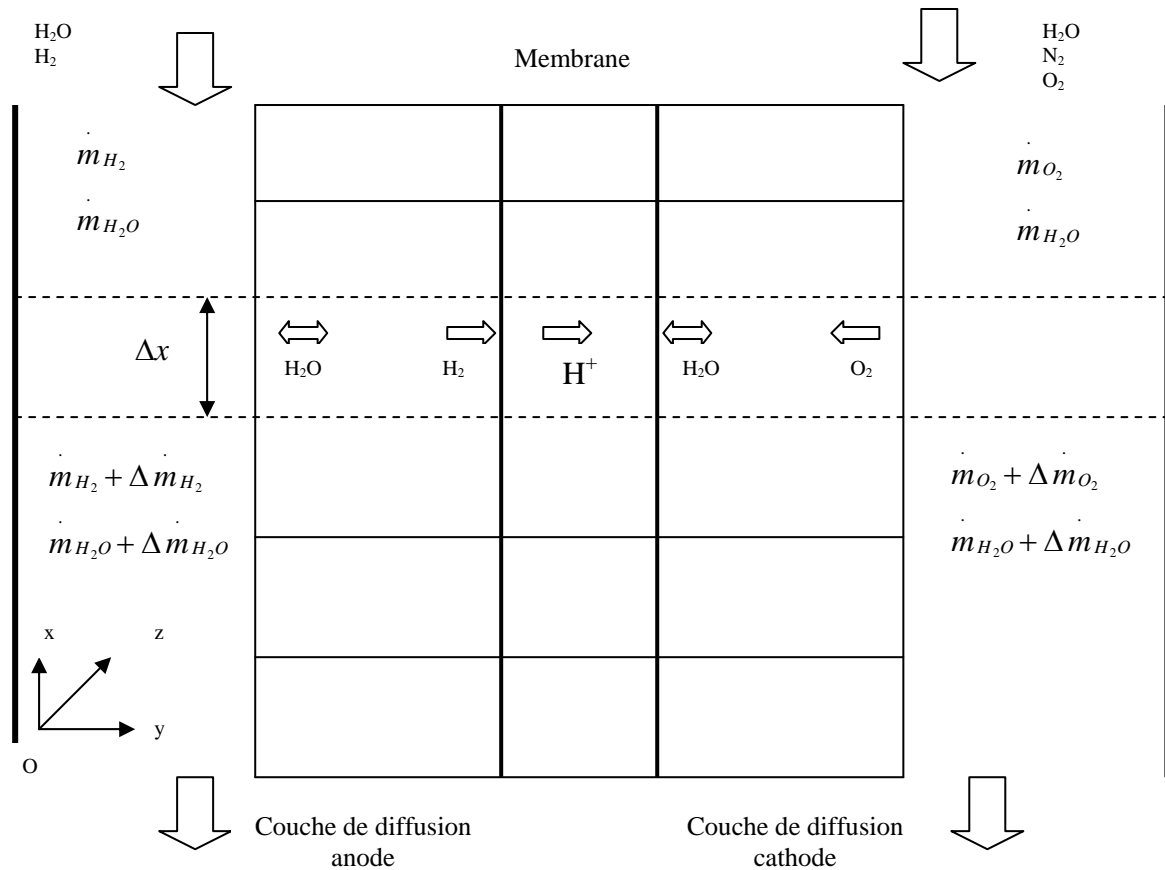


Figure 3.8 : Schéma représentatif du modèle pseudo-2D de Ramousse [RAM05].

Ce modèle détermine initialement l'équilibre en eau de la membrane qui conditionne l'efficacité du transfert des protons (conductivité électrique aux protons H^+). Cette évolution permet de caractériser les transferts de masse dans l'ensemble EME (Electrode-Membrane-Electrode). Finalement, l'efficacité du transfert protonique est estimée et permet d'évaluer finement les sources de chaleur internes, pour majorité liées aux pertes ohmiques dans la membrane et aux enthalpies de réactions. L'auteur de ce travail couple finalement le modèle des écoulements gazeux aux modèles des transferts thermiques et massiques dans le cœur de pile, mettant en évidence la diffusion non homogène des espèces aux approches des électrodes.

3.4.4. Comparaison avec les autres modèles.

3.4.4.1. Introduction

Les résultats des simulations FLUENT sont présentés et comparés à ceux des deux modèles (1D et pseudo-2D) que nous avons décrits antérieurement. Ces modèles mono cellule se rapportent par le biais des conditions aux limites et des sources internes au comportement de la cellule intégrée dans un stack de 3 cellules. Afin de comparer notre modèle de cellule unique, il est nécessaire d'extrapoler l'ensemble des résultats du modèle de stack de 3 cellules à une cellule. On considère pour cela que les températures et les pressions des gaz évoluent linéairement avec le nombre de cellules.

Dans le modèle de Dumercy [DUM04], les températures internes de la cellule sont exprimées suivant l'axe (O,y) comme sur la figure 3.9. Chaque profil est composé d'une partie du système de refroidissement de part et d'autre de la membrane et des canaux d'amenée des gaz. Notre modèle de simulation est conçu de sorte à ne pas prendre en compte le système de refroidissement qui est représenté par une condition aux limites de Dirichlet. Le profil de température obtenu est alors comparé aux profils de température des modèles existants. Les évolutions sont présentées en fonction des densités de courant à 0,3-0,4 et 0,5 A.cm².

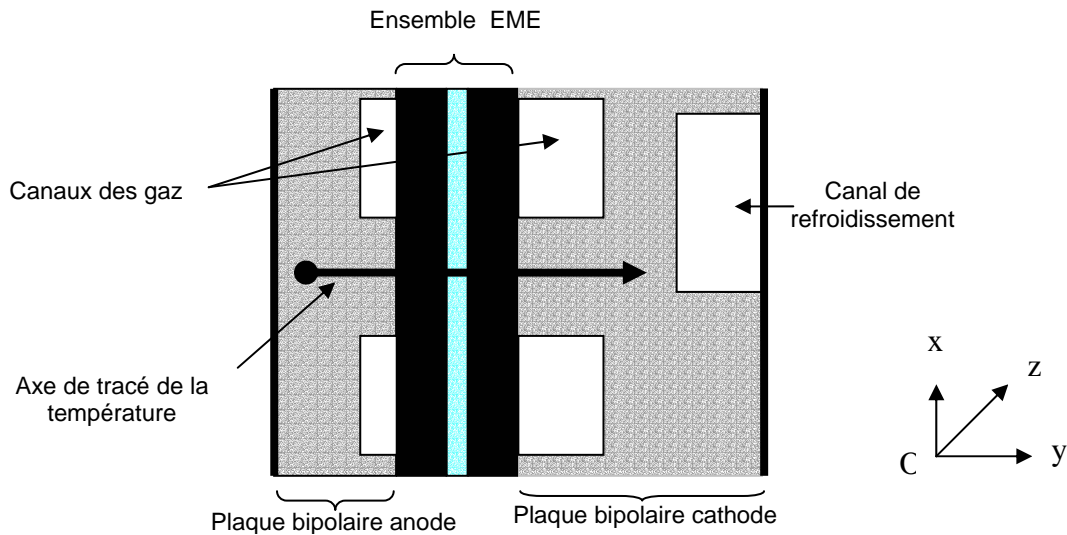


Figure 3.9 : Position de l'axe de tracé du profil de température dans la cellule [DUM04]

Les trois axes choisis pour représenter la température dans la cellule, figure 3.10, correspondent respectivement au canal d'entrée (haut), au canal central (milieu) et au canal de sortie (bas) de la cellule. Les résultats sont présentés suivant l'axe (O,y) de la cellule, lequel correspond à son épaisseur.

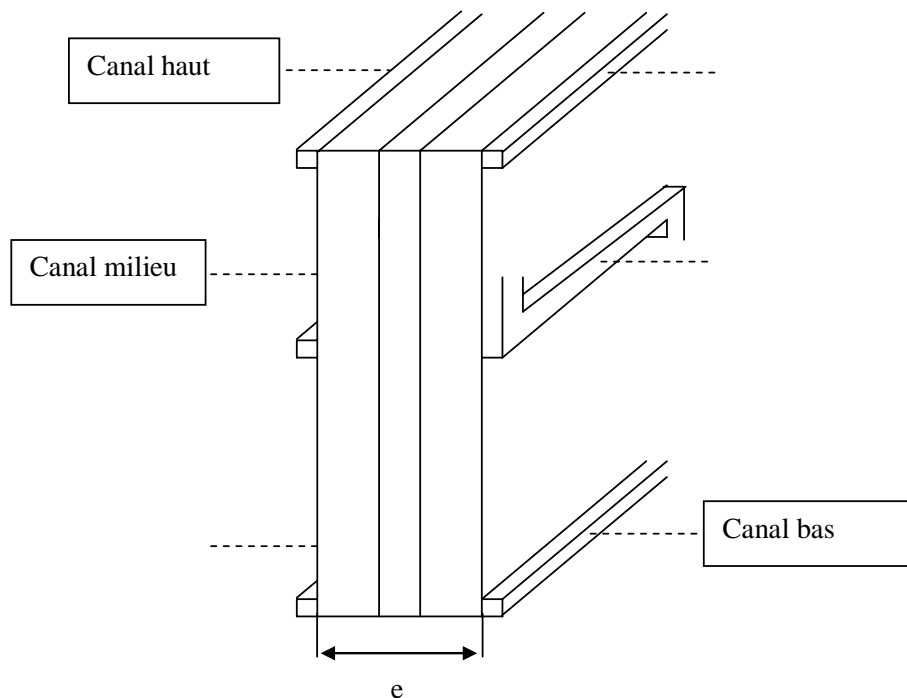


Figure 3.10 : Position des axes de tracé du profil de température dans l'EME [DUM04]

Une comparaison des températures sur les mêmes axes est réalisée pour différentes conductivités thermiques de la membrane et des zones de diffusion. Cette étude de sensibilité permet d'évaluer la dépendance sensitive du stack vis-à-vis de ce paramètre.

Les caractéristiques physiques de l'écoulement des gaz telles que les pressions absolues, les températures, les débits molaires ainsi que les pressions partielles dans les canaux sont comparées à celles obtenues dans les autres modèles. Cette approche critique fait clairement apparaître les points forts et faibles de l'ensemble des modèles.

3.4.4.2. Comparaison des débits volumiques de sortie pour différentes densités de courant

Sur le banc d'essai, des condenseurs sont placés entre les sorties de la pile et les appareils de mesure afin que les gaz de sortie soient séchés, les débitmètres étant calibrés pour des gaz secs. Ils ne permettent néanmoins pas d'assurer un assèchement total des gaz, ce qui entraîne une présence d'eau résiduelle dans le circuit qui crée une erreur dans la mesure, erreur qui augmente avec le débit des gaz.

Les figures 3.11 et 3.12 présentent les débits volumiques expérimentaux et simulés des gaz en sortie d'anode et de cathode respectivement pour un stack de 3 cellules et une mono cellule en fonction de la densité de courant. Ces débits et la consommation des gaz de réaction sont directement proportionnels au nombre de cellules. Le débit volumique mesuré est celui obtenu expérimentalement sur le banc d'essai tandis que le débit volumique calculé représente la valeur obtenue par le modèle numérique de Dumercy [DUM04]. L'écart entre les débits volumiques calculés et mesurés en sortie anode tend à augmenter avec la densité de courant ; ce qui n'est pas le cas en sortie de cathode.

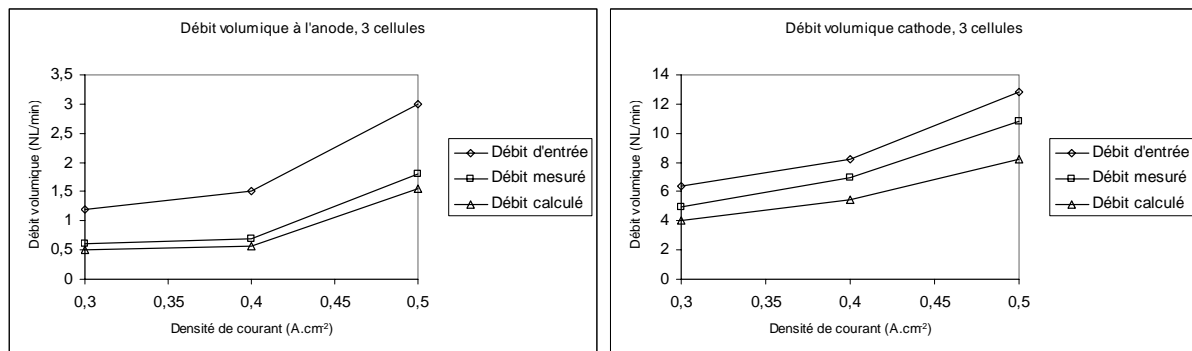


Figure 3.11: Comparaison des débits volumiques mesurés et calculés pour un tack de 3 cellules [DUM04].

Les valeurs calculées (modèle de Dumercy [DUM04]) et mesurées (expérimentale) des débits volumiques de sortie de la mono cellule extrapolée sont comparées aux valeurs de la simulation FLUENT (simulée) en fonction de la densité de courant sur la figure 3.12.

A l'anode, on constate que les débits de sortie calculé et simulé sont inférieurs au débit d'entrée car l'hydrogène a été consommé. Les valeurs des débits calculé et simulé encadrent celle du débit mesuré. Toutefois, les mesures peuvent varier d'une expérience à une autre car les précisions ne sont pas les mêmes. On peut, de ce point de vue, estimer qu'il y a cohérence

entre les débits volumiques calculé et simulé et particulièrement à la densité de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$.

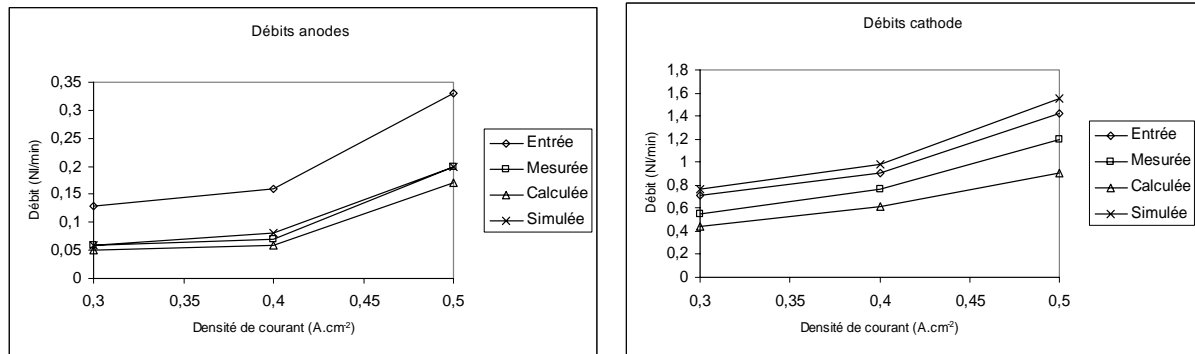


Figure 3.12 : Comparaison des débits volumiques mesurés, calculés et simulés pour une mono cellule en fonction de la densité de courant.

A la cathode, les valeurs des débits volumiques calculé et simulé encadrent les valeurs des débits volumiques d'entrée et mesuré. On constate que le débit de sortie simulé est supérieur au débit d'entrée. On peut expliquer cela par la production de la vapeur d'eau plus importante à la cathode.

3.4.4.3. Comparaison des profils de températures simulés au sein de l'ensemble EME.

La figure 3.9 présente l'axe choisi pour représenter la température issue du modèle de Dumercy [DUM04]. Trois positions différentes sont considérées (cf. figure 3.10) correspondant à l'entrée, au centre et à la sortie du canal. Les simulations correspondent à celles d'une mono cellule dans laquelle on introduit les conditions aux limites sur les températures des fluides en entrée obtenues dans des expérimentations en co-courant pour ce stack de 3 cellules. La mise en série selon l'axe (O,y) relie les faces anode et cathode. On suppose que la température calculée à la cathode est homogène à la température côté anode de la cellule adjacente en raison de la forte diffusion thermique dans la plaque bipolaire. Le pic de température correspond à l'électrode cathode, zone principale de la production de chaleur par réaction électrochimique. Conformément à la figure 3.9, la partie haute de la cellule est celle mise en contact avec le canal « aller » de la conduite principale, la zone basse correspond au canal « retour ». Ces deux zones sont en outre reliées aux parties haute et basse de l'enceinte. Enfin les trois hauteurs modélisées échangent avec l'extérieur par les faces avant et arrière de l'enceinte selon l'axe (O,z).

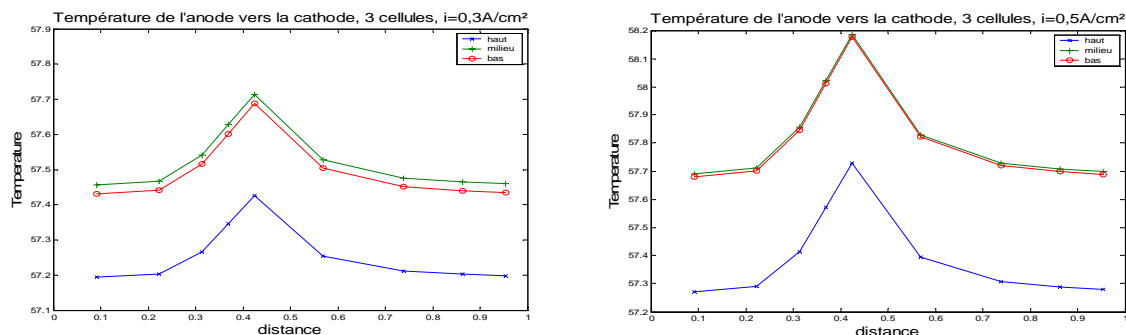


Figure 3.13 : Profil de température de l'anode vers la cathode 3 cellules, écoulement en co-courant [DUM04]. $i = 0,3$ et $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

Nos simulations d'une cellule unique nous imposent d'extrapoler linéairement les résultats de Dumercy [DUM04] à un stack d'une cellule dont nous présentons les résultats sur la figure 3.14. Les profils de température peuvent alors être aisément comparés à nos résultats de simulation de la géométrie réelle.

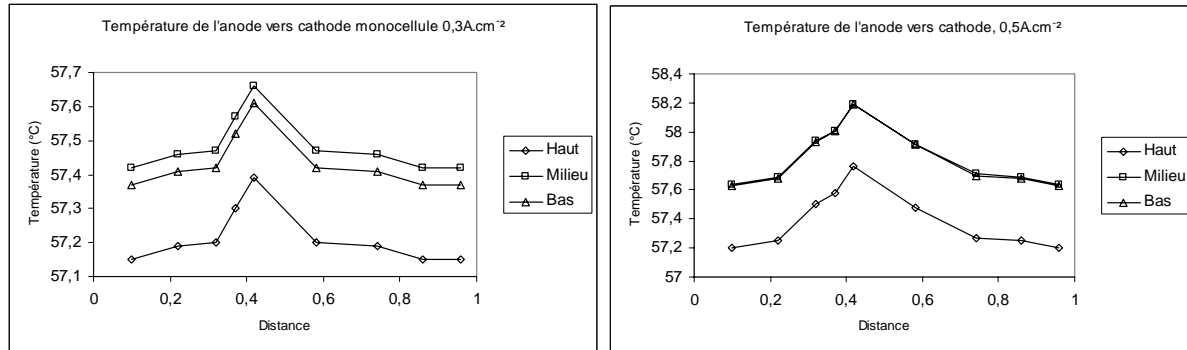


Figure 3.14 : Profil de température extrapolé à une cellule de l'anode vers la cathode.

Les profils de la figure 3.14 sont fortement influencés par le système de refroidissement (condition aux limites). La partie « haute » de la cellule est celle qui est mise en contact avec la partie « aller » du circuit de refroidissement. Ainsi, sa température maximale est plus faible d'environ $0,7^\circ\text{C}$ à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et de $0,4^\circ\text{C}$ à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ que celles des parties milieu et basse. La partie « basse » étant, elle, en contact avec le circuit « retour » et avec la production de la chaleur sa température reste plus élevée que les autres points de la cellule. Le pic de température de $57,7^\circ\text{C}$ à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et de $58,2^\circ\text{C}$ à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ observé sur les profils du modèle de Dumercy [DUM04] correspond à l'électrode cathodique où la chaleur des réactions est produite.

Quant à la mono cellule simulée par FLUENT, figure 3.15, les températures maximales des parties hautes sont plus élevées de $0,4^\circ\text{C}$ à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et de $0,6^\circ\text{C}$ à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ que celles des parties basses. Cela peut s'expliquer par l'uniformisation des conditions aux limites extérieures sur les deux faces. Ainsi, la partie haute de la cellule est la plus riche en gaz (car proche de l'entrée) et les réactions chimiques sont plus importantes. A proximité de la zone basse de la cellule (vers la sortie du canal de gaz), l'appauvrissement en gaz entraîne une réaction de moins en moins importante et, associé aux conditions limites extérieures, cela se traduit par une légère baisse de la température de la cellule.

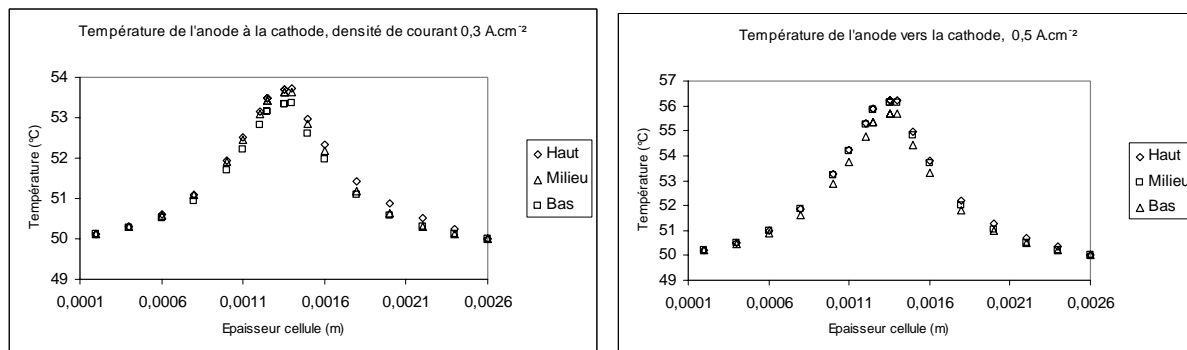


Figure 3.15 : Profil de température en fonction du positionnement pour une mono cellule simulations FLUENT.

A l'instar du modèle de Dumercy [DUM04], le modèle de Ramousse [RAM05], considère trois axes de températures différents dans la cellule afin d'évaluer les gradients de température dans l'EME (Electrode-Membrane-Electrode). Les trois positions des axes selon (O,y) sont définis à mi-dent, à mi-canal et au bord du canal (cf. figure 3.16).

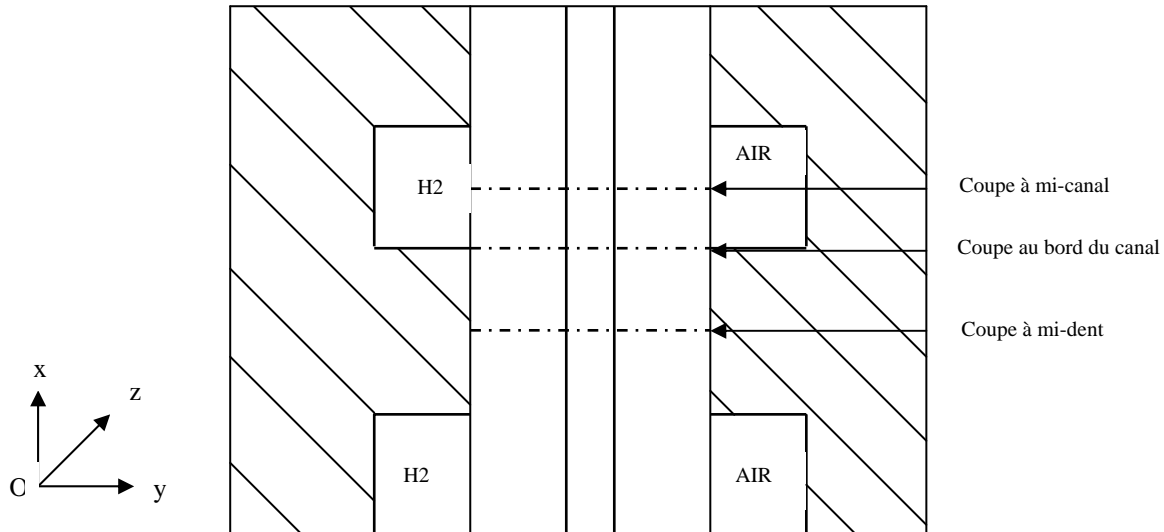


Figure 3.16 : Position des axes de tracé du profil de température dans l'EME [RAM05]

La figure 3.17 présente les profils de température dans la structure EME obtenus d'après le modèle de Ramousse [RAM05] (cf. a). Dans les mêmes conditions, une simulation a été faite par FLUENT et les profils sont également présentés sur la même figure (cf. b). On remarque bien que la température à mi-canal est beaucoup plus élevée que celles des deux autres régions de la cellule.

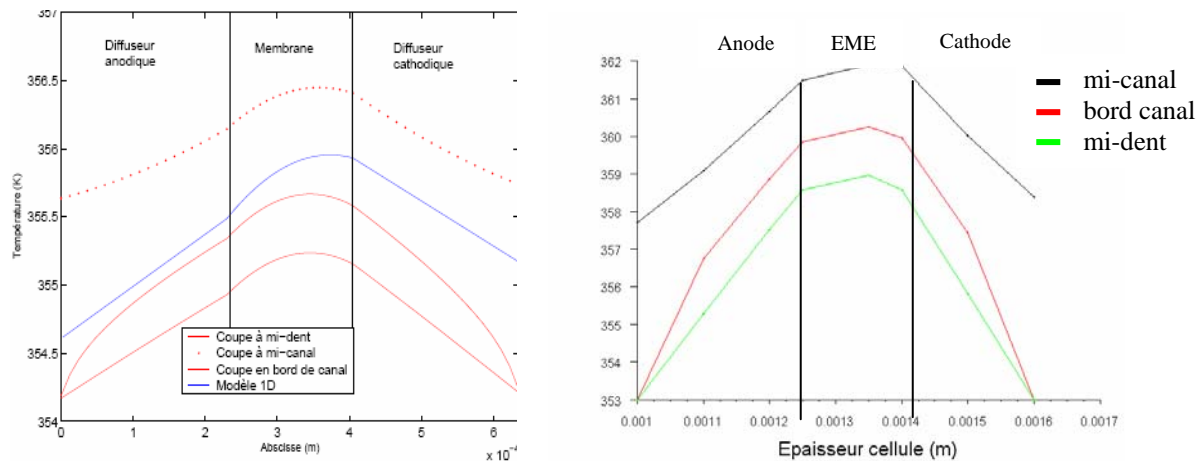


Figure 3.17 : Profils de température dans l'EME suivant différents axes de la cellule : (a) [RAM05] et (b) simulations FLUENT.

En observant la figure 3.18 on remarque que les gaz en circulation dans le canal sont plus chauds que la plaque bipolaire et c'est la raison pour laquelle les régions de l'EME situées en face du canal présentent une température maximale. Ramousse [RAM05] considère la plaque bipolaire avec une certaine épaisseur qui pourrait avoir une influence dans la diffusion de la chaleur. Dans notre modèle, la plaque bipolaire n'est pas prise en compte.

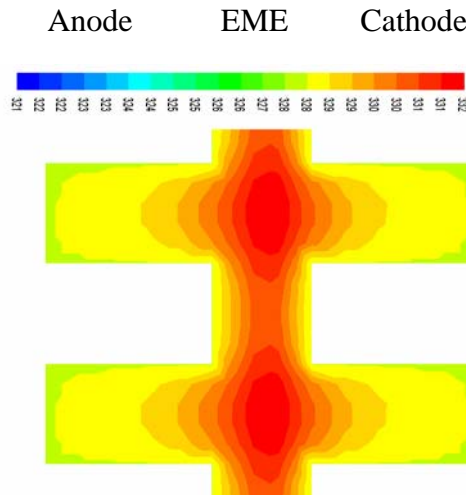


Figure 3.18 : Observation de l'évolution de la température dans la structure Canal-Membrane-Canal

Nous présentons dans la figure 3.19 les valeurs des profils de températures en fonction de différentes conductivités thermiques membranaires. Nous n'avons considéré que les trois plus grandes valeurs des conductivités proposées par Ramousse [RAM05] c'est-à-dire 0,6-1,6 et 19 W.m⁻¹.K⁻¹. En effet, les valeurs physiques de cette structure peuvent varier grandement selon les matériaux utilisés. Il n'est par ailleurs, pas évident de pouvoir cerner expérimentalement une telle valeur en raison de la complexité des bancs d'essai et du système de mesures devant une structure aussi fine et poreuse à différentes espèces. On constate que les gradients thermiques et l'échauffement au cœur de la cellule sont directement liés à la conductivité thermique des membranes. Ainsi, ces paramètres augmentent à mesure que la conductivité décroît.

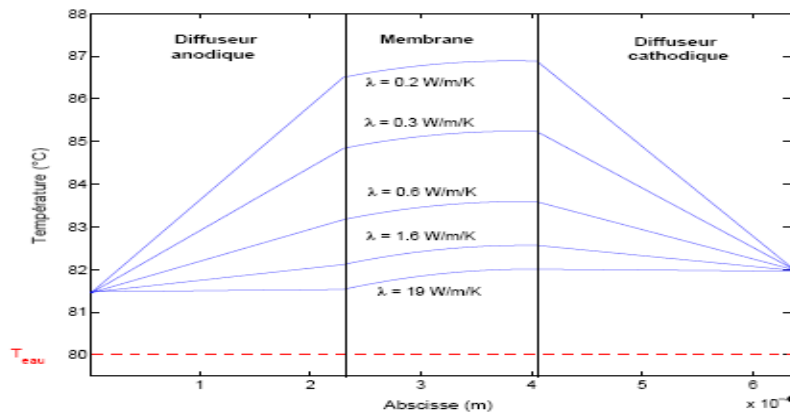


Figure 3.19 : Profil des températures en fonction des conductivités thermiques de la membrane, $i = 0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ [RAM05].

La figure 3.20 présente les profils des températures en fonction des conductivités thermiques de la membrane obtenus par simulation avec FLUENT. Comparée aux valeurs du modèle de Ramousse [RAM05], la simulation présente un même écart absolu de température pour les différentes valeurs des conductivités thermiques choisies. On constate que la température

interne de la cellule baisse lorsque les conductivités thermiques augmentent. Le choix et la caractérisation de la conductivité thermique des membranes dans la mise en place du modèle est d'une importance fondamentale sur la fidélité des résultats modélisés.

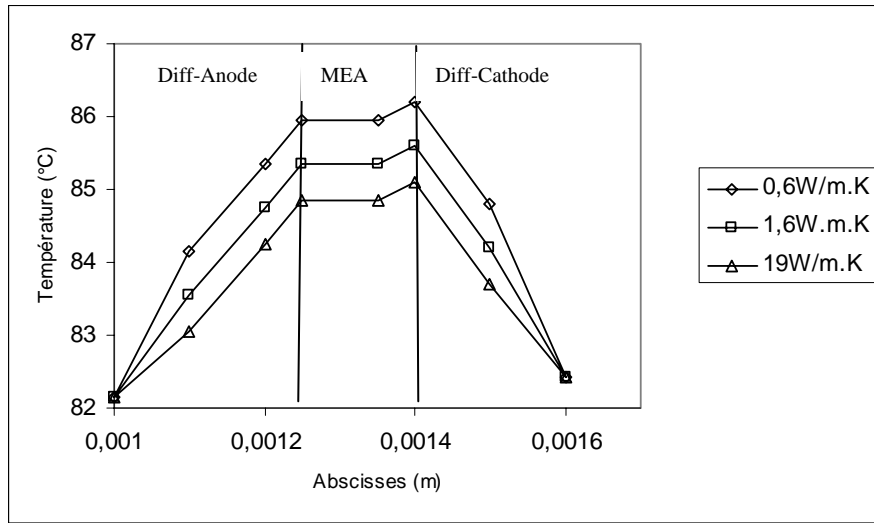


Figure 3.20 : Profil des températures en fonction des conductivités thermiques de la membrane, $i = 0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ simulations FLUENT.

Au même titre qu'il est important de caractériser l'influence de la conductivité thermique membranaire sur la cellule, il faut également estimer la sensibilité des températures internes en fonction des conductivités thermiques des zones de diffusion. Pour cela une comparaison pour des valeurs des conductivités des zones de diffusion de 0,15 et 1,5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été présentée par Dumercy [DUM04] pour un stack de 3 cellules en figure 3.21. L'écart maximum de température pour les deux conductivités étudiées est de 3°C pour la densité de courant de 0,5 A.cm^{-2} , de 2,2°C pour la densité de courant de 0,4 A.cm^{-2} et d'environ 1,5°C pour la densité de courant de 0,3 A.cm^{-2} . Les profils de températures pour le stack de 3 cellules [DUM04], figure 3.21, sont comparés aux résultats du modèle mono cellule FLUENT pour différentes densités de courant dont les résultats sont présentés sur la figure 3.22.

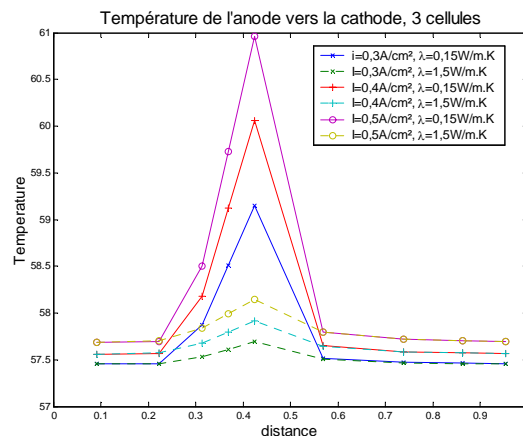


Figure 3.21 : Profils de température des cellules en fonction des conductivités thermiques des zones de diffusion [DUM04].

On remarque que les conductivités thermiques des zones de diffusion influent notablement sur les températures internes de la cellule. Pour une conductivité thermique de 0,15 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la

température de la cellule augmente de 2°C lorsque la densité de courant passe de 0,3 à 0,5 A.cm⁻². On constate par ailleurs que la température de la cellule simulée est beaucoup plus élevée que celle du modèle de Dumercy [DUM04] à cause de l'influence des conditions aux limites appliquées dans chacune des modélisations. Le tableau 3.8 présente le résultat des écarts absolus des températures maximales pour différentes conductivités thermiques. La température limite du système est celle qui est appliquée sur sa frontière. Quelle que soit la conductivité thermique de la zone de diffusion, l'écart entre la température limite du système et la température obtenue après calcul tend à augmenter avec la densité de courant. L'influence de la température limite du système est remarquable. Plus elle est élevée, la température de la cellule reste élevée.

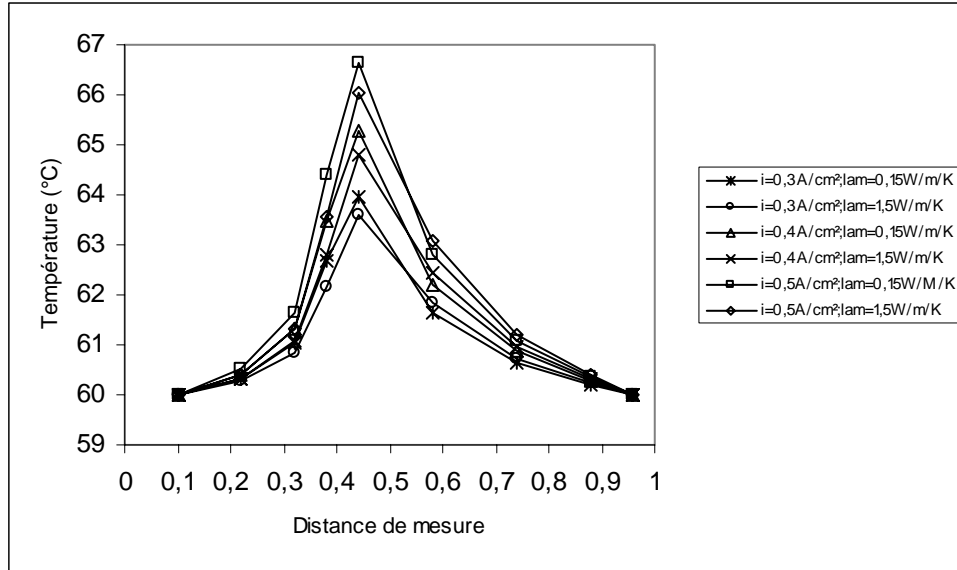


Figure 3.22 : Profils de températures dans la cellule en fonction de la conductivité thermique de la zone de diffusion de la mono cellule. Simulations FLUENT.

Températures maximales et conductivités		Densité de courant (A.cm ⁻²)		
		0,3	0,4	0,5
Modèles	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)			
[DUM04] T_{Dum} (K)	0,15	59	60	61
	1,5	57,6	57,8	58
FLUENT T_{sim} (K)	0,15	64	65,4	66,7
	1,5	63,7	64,8	66
$T_{Dum} - T_{sim}$ (K)	0,15	-5	-5,4	-5,7
	1,5	-6,1	-7	-8
$T_{Dum} - T_{lim}$	0,15	1,5	2,4	3,3
	1,5	0,1	0,2	0,3
$T_{sim} - T_{lim}$	0,15	4	5,4	6,7
	1,5	3,7	4,8	6

Tableau 3.8 : Comparaison des températures maximales de cellule en fonction des conductivités thermiques des diffuseurs à l'abscisse 0,42 figure 3.20 et 3.21.

3.4.4.4. Comparaison des pressions et températures dans les canaux pour les différents modèles

La figure 3.23 présente les différentes configurations géométriques des canaux employées pour la modélisation (FLUENT) de la mono cellule (serpentin) et du modèle de Dumercy [DUM04] de type canal déplié ainsi que le système d'axes associé.

Pour mieux comprendre les résultats que nous allons présenter dans ce paragraphe, il convient de rappeler que les repères considérés varient en fonction du modèle :

- dans le modèle de Dumercy [DUM04], la géométrie est celle d'un canal déplié (a) et de ce fait, les caractéristiques entre l'entrée et la sortie du canal sont considérées sur toute la longueur du canal (Oz) ; le canal déplié a une longueur totale estimée à 5,1m.
- dans le modèle de simulation FLUENT, les canaux sont des serpents (b), de longueur totale égale à 1,257m.

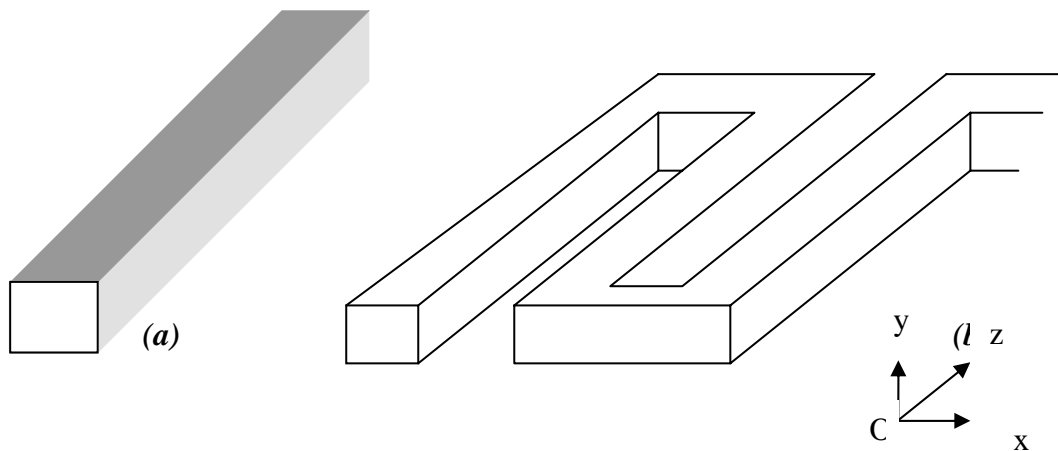


Figure 3.23 : Présentation des plans de repères (a) serpentin [FLUENT] ; (b) canal déplié [DUM04]

Evolution des pressions côté anodique

La figure 3.24 présente les profils des pressions absolues calculées dans le canal anodique entre l'entrée et la sortie pour le stack de 3 cellules. Ces profils d'après Dumercy [DUM04], sont obtenus par interpolation linéaire entre l'entrée et la sortie des canaux. Lors de la régulation du stack, en augmentant les débits des gaz en fonction des densités de courant, on augmente les pressions d'entrée.

La figure 3.25 présente les résultats des profils des pressions absolues simulées sous FLUENT pour notre modèle de mono cellule à différentes densités de courant. En ayant fixé la pression de sortie, la pression d'entrée est obtenue en conformité avec le débit imposé à l'entrée (tableau 3.3) qui est fonction de la densité de courant.

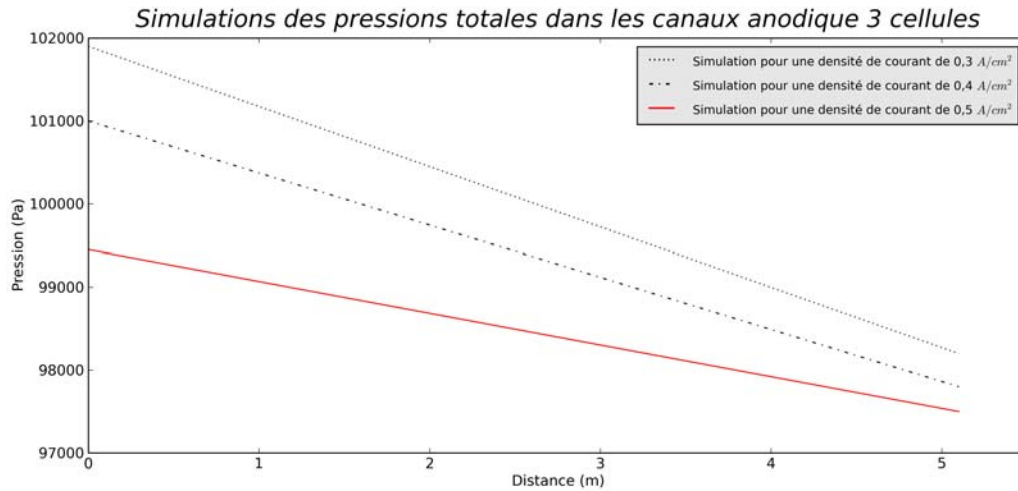


Figure 3.24: Profil de pressions absolues dans les canaux anodiques, stack de 3 cellules d'après [DUM04]

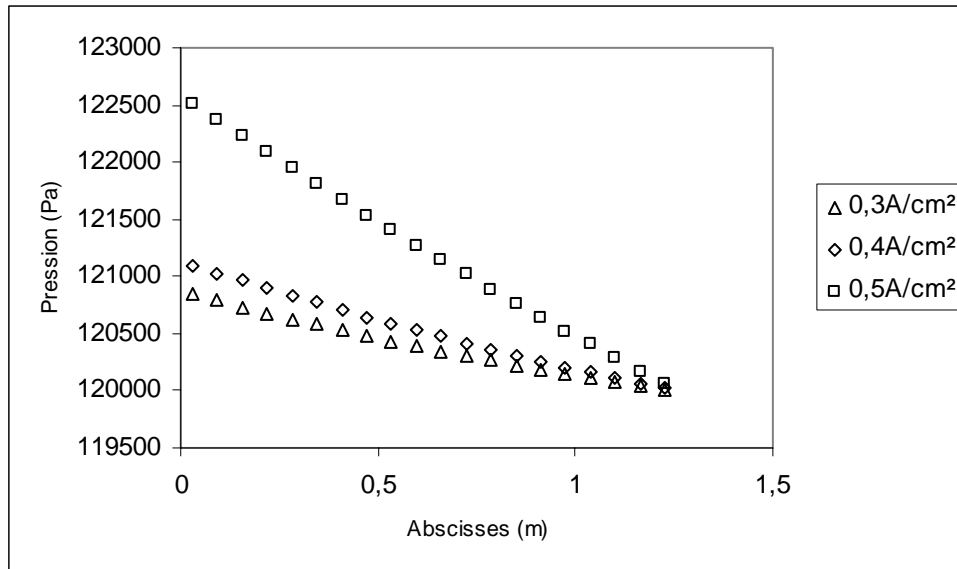


Figure 3.25 : Profils de pressions absolues du gaz H₂ dans les canaux anodiques mono cellule. Modèle de simulations FLUENT.

Modèles	Pertes de charges (Pa)		
	0,3 (A.cm ⁻²)	0,4 (A.cm ⁻²)	0,5 (A.cm ⁻²)
[DUM04]	1700	3100	3800
FLUENT	800	1100	2500

Tableau 3.9 : Comparaison des pertes de charges dans les canaux anodiques pour différentes densités de courant.

Les pertes de charges obtenues par les simulations FLUENT sont inférieures à celles du modèle de Dumercy car dans son modèle il considère un canal suffisamment long. Finalement on peut dire que les pertes de charges dans les coudes du serpentin sont faibles devant celles des parties linéiques (tableau 3.10). Compte tenu de la faible différence entre les valeurs du

modèle de Dumercy [DUM04] et ceux de la mono cellule simulée par FLUENT, on peut dire que les deux modèles conduisent aux résultats de pressions absolues acceptables.

Evolution des températures côté anodique

La figure 3.26 issue des travaux de Dumercy [DUM04] compare les températures anodiques de l'hydrogène dans une partie de la longueur totale du canal déplié pour le stack de 3 cellules et une température d'eau de 333K. La température d'entrée du gaz est de 299K.

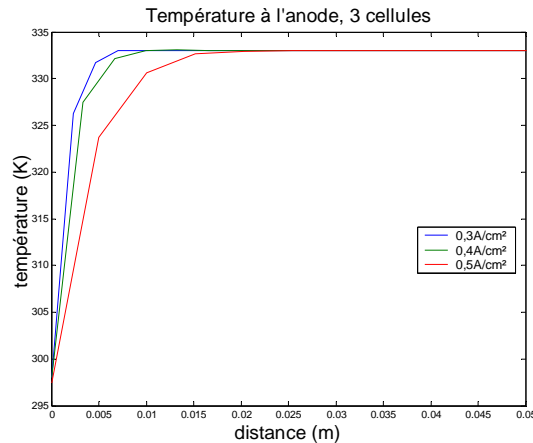


Figure 3.26 : Température de l'hydrogène dans le canal anodique en fonction de la densité de courant. [DUM04]

Dans le profil présenté pour le stack de 3 cellules, on retrouve la relative isothermie des stacks déjà envisagée en raison du champ de température surfacique uniforme constaté par thermographie infrarouge. Par ailleurs, les régulations courantes des stacks maximalisent ces homogénéisations d'échauffements. Ainsi donc pour la mono cellule extrapolée de Dumercy [DUM04], on considèrera un même profil. La température du gaz s'équilibre avec la température de paroi (température de l'eau). Les températures à l'anode sont à l'équilibre pour une distance parcourue de l'ordre de 1cm pour les densités de courant de 0,3 et 0,4 A.cm⁻² puis de l'ordre de 2 cm pour une densité de courant de 0,5 A.cm⁻² et 1 cm pour les densités de courant de 0,3 et 0,4 A.cm⁻² sur un canal déplié qui a une longueur totale de 5,1m.

Les profils de température observés pour les simulations sous Fluent présentés sur la figure 3.27 présentent les mêmes caractéristiques que celles obtenues par Dumercy [DUM04]. On y obtient l'équilibre des températures au-delà du premier canal pour la densité de courant de 0,5 A.cm⁻². Pour les densités de courant de 0,3 et 0,4 A.cm⁻², l'équilibre est atteint dès la moitié du premier canal c'est-à-dire à l'abscisse 0,03. La température de l'eau exerce une grande influence sur celle des gaz, car tous ces fluides passent dans la plaque bipolaire particulièrement diffusive sur le plan thermique contrairement à la température des structures solides de la cellule.

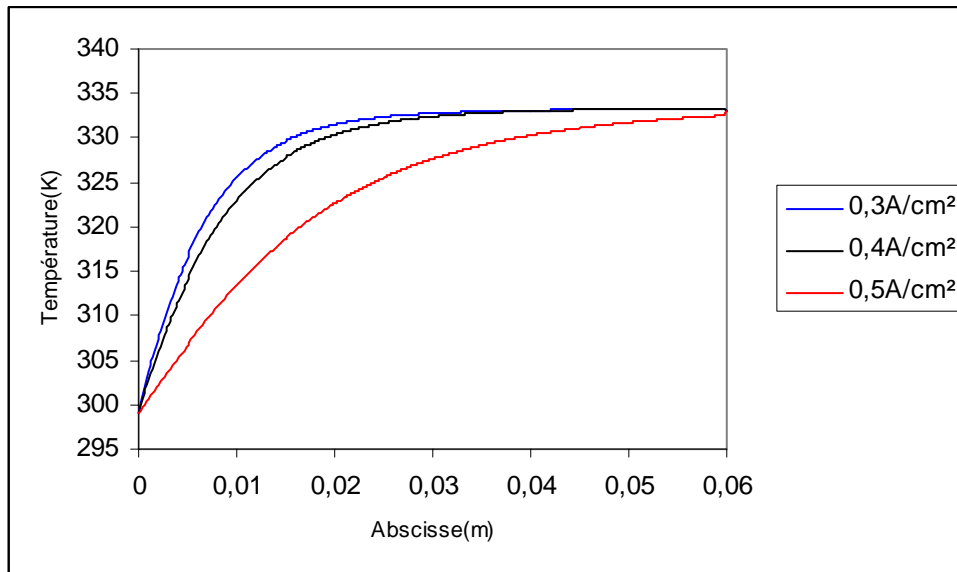


Figure 3.26 : Température de l'hydrogène dans les canaux anodiques en fonction de la densité de courant mono cellule FLUENT.

Evolution des pressions simulées côté cathode

La figure 3.28 présente les profils de pressions absolues calculées du modèle de Dumercy [DUM04] dans le canal cathode entre l'entrée et la sortie pour le stack de 3 cellules. Ces profils de pressions sont obtenus par interpolation linéaire entre l'entrée et la sortie du canal.

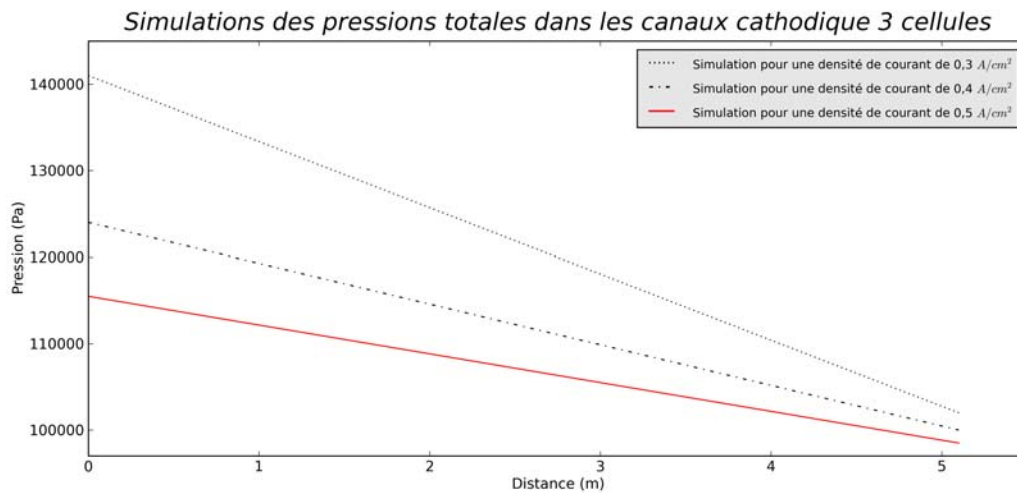


Figure 3.28 : Profils de pressions totales simulées dans le canal cathodique en fonction de la densité de courant [DUM04].

La figure 3.29 présente les profils de pressions absolues obtenus par simulations FLUENT conformément aux débits d'entrée des gaz présentés dans le tableau 3.2. Comme dans le cas de l'anode, les pertes de charges sont toujours élevées à la cathode dans le modèle de Dumercy par rapport au modèle mono cellule FLUENT (tableau 3.10). La prise en compte d'une longueur plus importante dans le modèle de Dumercy peut aussi justifier cela.

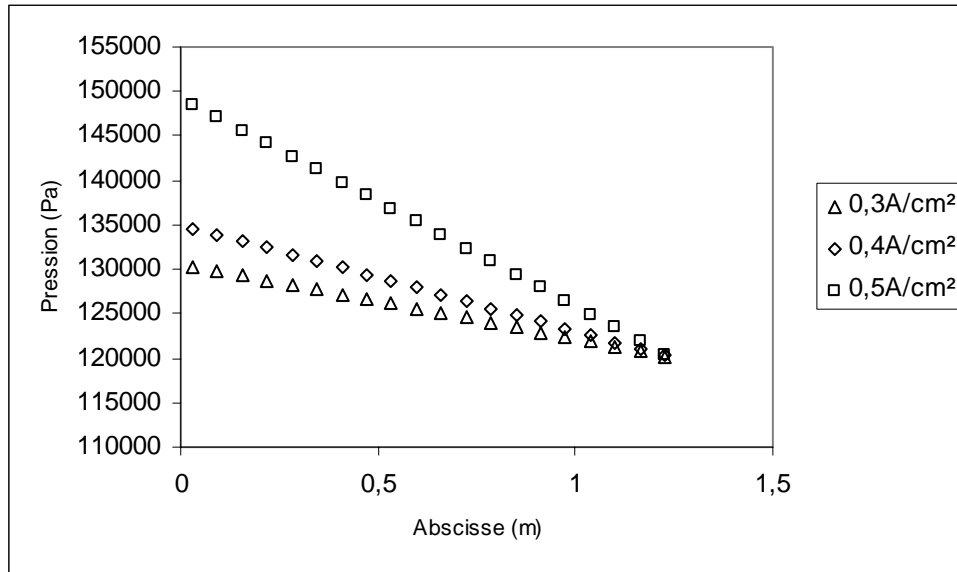


Figure 3.29 : Profil de pressions absolues dans le canal cathodique en fonction de la densité de courant. Modélisation FLUENT. Modèle de mono cellule.

Modèles	Pertes de charges (Pa)		
	0,3 (A.cm ⁻²)	0,4 (A.cm ⁻²)	0,5 (A.cm ⁻²)
[DUM04]	16500	20450	39100
FLUENT	10000	15000	48000

Tableau 3.10 : Comparaison des pertes de charges dans les canaux cathodiques pour différentes densités de courant.

Evolution des températures simulées côté cathode

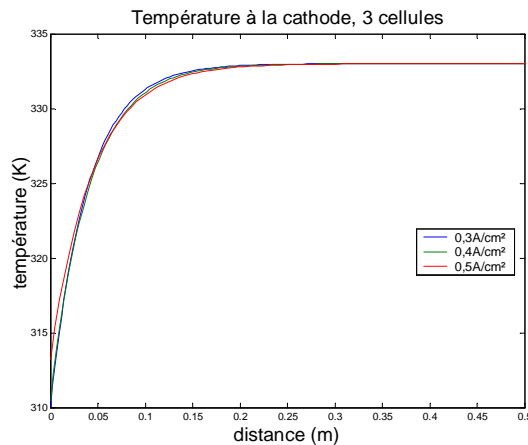


Figure 3.30 : Profil des températures dans les canaux cathodiques d'après [DUM04].

La figure 3.30 présente les profils asymptotiques des températures des gaz cathodiques simulés pour différentes densités de courant pour le modèle de stack de 3 cellules de Dumercy [DUM04]. L'influence du débit sur la variation de la température à la cathode semble être en partie masquée par la valeur plus importante de la chaleur spécifique massique de l'air.

L'équilibre s'établit à peu près à l'abscisse 0,2m pour toutes les densités de courant employées.

La figure 3.31 montre les profils de températures obtenus dans le canal simulé avec FLUENT pour différentes densités de courant. A l'abscisse 0,06 on remarque un saut de température dû à l'effet du coude. Puis, au-delà du coude, l'évolution suit l'évolution initiale jusqu'à l'équilibre avec la température de l'eau de refroidissement aux environs de l'abscisse 0,074.

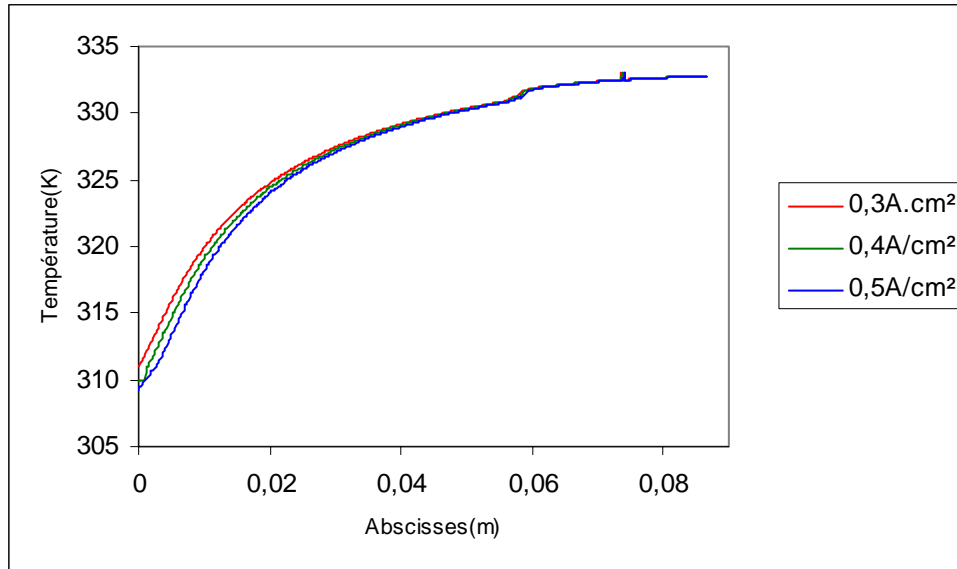


Figure 3.31 : Profil de température dans le canal cathodique simulations FLUENT.

3.4.4.5 Evolution des débits molaires dans les canaux d'amenée des gaz.

Les gaz hors vapeur d'eau

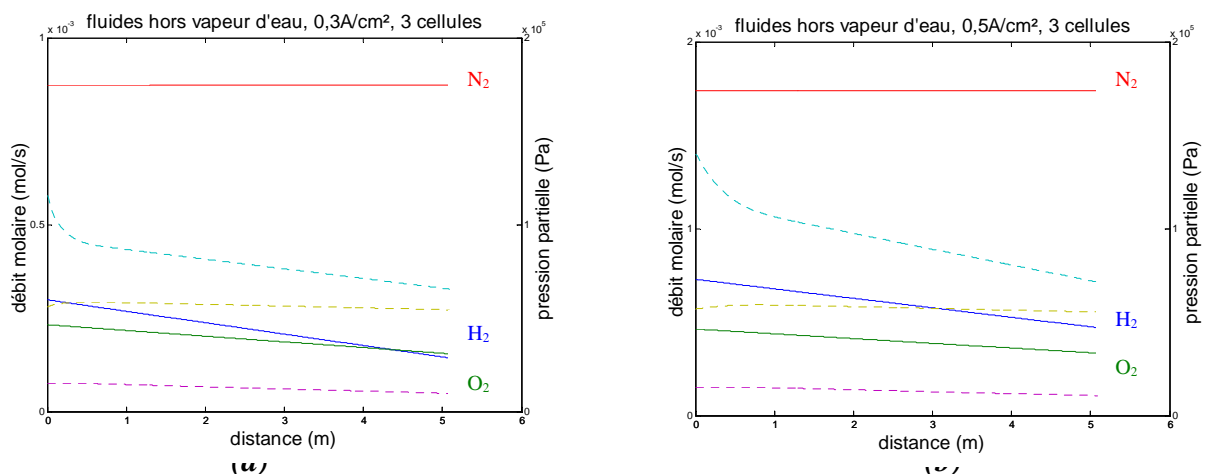


Figure 3.32 : Evolution des débits molaires des gaz (traits continus)(a) $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, (b) $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ modèle stack de 3 cellules [DUM04].

Les figures 3.32 (a) et (b) montrent l'évolution des débits molaires des gaz anodique et cathodique dans la longueur du canal pour les densités de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

dans le cas des modèles de stack de 3 cellules de Dumercy [DUM04]. Les profils des débits molaires des gaz sont en trait plein dans la figure 3.32. Les traits discontinus indiquent les profils des pressions partielles. L'évolution le long des canaux des débits molaires des réactifs est linéaire. La densité de courant joue un rôle important dans la détermination des débits molaires des gaz dans les canaux. Le débit molaire d'azote reste constant car il ne participe à aucune réaction ni ne passe à travers la membrane.

D'après la figure 3.33 qui présente les profils des débits molaires des gaz dans les canaux obtenus par simulation FLUENT, on remarque que la courbe du débit molaire de l'hydrogène est décroissante en raison de sa consommation le long du canal. Il en est de même pour le débit molaire de l'oxygène qui diminue en raison de sa consommation dans le mélange cathodique. Quant à l'azote, comme on peut le constater, son débit molaire reste constant le long du canal car il ne participe à aucune réaction.

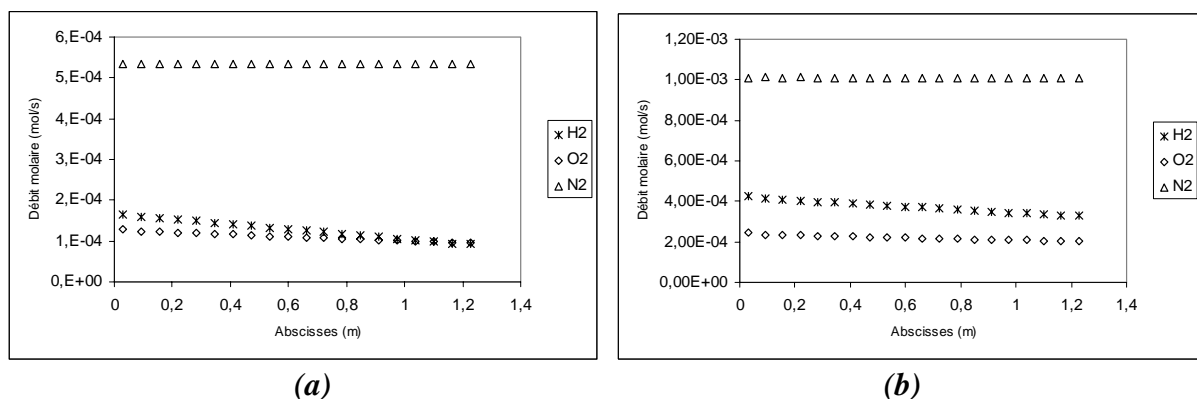


Figure 3.33 : Evolution des débits molaires des gaz dans les canaux (a) $i=0,3A.cm^{-2}$, (b) $i=0,5A.cm^{-2}$. Simulations FLUENT.

Densité de courant ($A.cm^{-2}$)			0,3	0,5
Débits molaires ($mol.s^{-1}$)	Mono cellule FLUENT	H ₂	$1,66.10^{-4}$ à $9,71.10^{-5}$	$4,24.10^{-4}$ à $3,30.10^{-4}$
		O ₂	$1,28.10^{-4}$ à $9,71.10^{-5}$	$2,46.10^{-4}$ à $2,07.10^{-4}$
		N ₂	$5,34.10^{-4}$	$1,01.10^{-3}$
	3 cellules [DUM04]	H ₂	$2,5$ à $1,2.10^{-4}$	7 à 5.10^{-4}
		O ₂	$1,5$ à $1,3.10^{-4}$	4 à 3.10^{-4}
		N ₂	$1,8.10^{-3}$	$1,7.10^{-3}$

Tableau 3.11 : Comparaison des débits molaires des gaz dans les canaux, modèles du stack de 3 cellules et le modèle mono cellule simulé avec FLUENT

Le tableau 3.11 récapitule les différentes valeurs des débits molaires des gaz aussi bien pour le modèle de 3 cellules de Dumercy [DUM04] que celui de la mono cellule simulée par FLUENT. Dans son modèle, Dumercy [DUM04] considère un canal côté anodique et un autre côté cathodique ; ce qui est conforme à la géométrie du modèle FLUENT mis à part une différence dans la configuration des canaux. Dumercy [DUM04] considère des canaux dépliés alors que le modèle mono cellule FLUENT emploie des canaux en serpentins. Toutefois, on remarque que les valeurs des débits molaires des gaz sont respectivement de même ordre de grandeurs mais les valeurs des débits molaires du modèle de Dumercy [DUM04] sont légèrement au-dessus de celles du modèle mono cellule FLUENT. Cela peut s'expliquer par la prise en compte ou non des pertes de charges dans les canaux.

La vapeur d'eau

Les figures 3.34 donnent les profils des débits molaires de la vapeur d'eau dans les canaux pour le modèle de Dumercy [DUM04]. On prendra en compte l'évolution du débit molaire à la cathode et en trait continu sur les figures. Les traits en pointillé représentent les pressions partielles de la vapeur d'eau. Dans le modèle de Dumercy [DUM04], la diffusion de la vapeur d'eau à travers la membrane ainsi que l'électro-osmose ont été pris en compte. C'est ainsi qu'en début de la courbe du débit molaire de la vapeur d'eau à la cathode, il y a une diminution en réponse à la migration d'eau vers l'anode. Inversement, à l'anode, on constate une augmentation du débit molaire en réponse à l'arrivée d'eau en provenance de la cathode. Une fois l'équilibre atteint, le débit molaire de la vapeur croît linéairement à la cathode car il y a production d'eau à laquelle s'ajoute le phénomène d'électro-osmose. A l'anode, il y a une tendance à la stabilisation du débit molaire de la vapeur pour une densité de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, et une tendance à une légère hausse à la densité de courant de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$. Les débits molaires à la cathode sont plus importants pour une densité de courant de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ que pour $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ pour le modèle de Dumercy [DUM04].

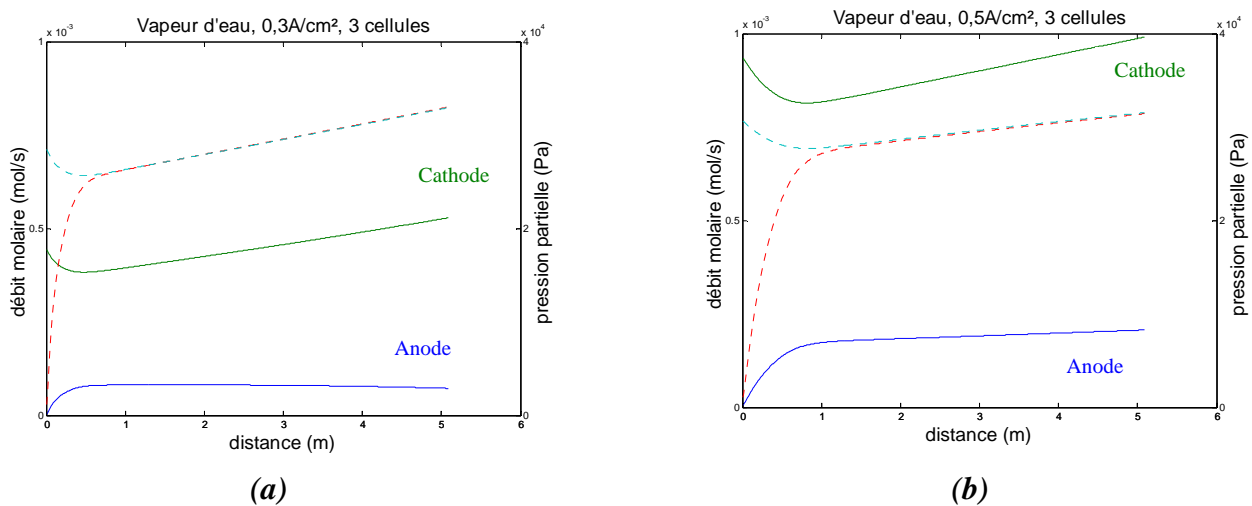


Figure 3.34 : Evolution des débits molaires de la vapeur d'eau (traits continus) : (a) $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, (b) $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ [DUM04]

Dans la figure 3.35, nous présentons l'évolution du débit molaire de la vapeur d'eau à la cathode obtenue par les simulations FLUENT de la mono cellule. Les phénomènes de diffusion et d'électro-osmose ne sont pas considérés dans ce modèle mono cellule. Seule la production d'eau à la cathode fait augmenter le débit molaire de la vapeur d'eau. Le gaz anodique reste toujours sec. Dans la courbe de la figure 3.35 où l'hygrométrie d'entrée de l'air est de 0%, l'évolution du débit molaire de la vapeur est directement liée à la production d'eau. On constate bien une croissance linéaire du débit de la vapeur d'eau à la cathode observée dans le modèle de Dumercy [DUM04] lorsque l'équilibre entre la diffusion et l'électro-osmose est atteint. Les valeurs obtenues par simulation FLUENT sont en-dessous de celle du modèle de Dumercy [DUM04] car il considère un gaz à 100% hydraté à la sortie du bouilleur.

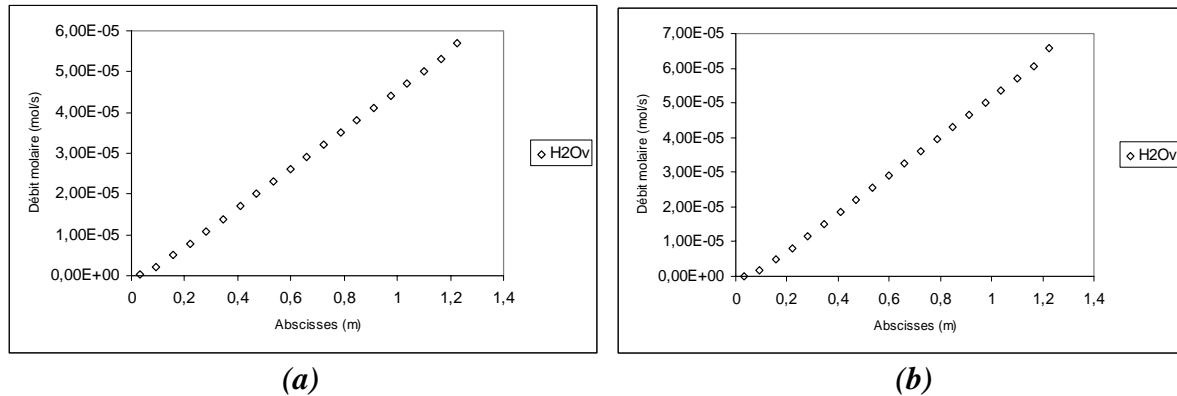


Figure 3.35 : Evolution des débits molaires des vapeurs d'eau à la cathode, simulation FLUENT. (a) $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$; (b) $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

3.4.4.6 Evolution des pressions partielles

Les gaz hors vapeur d'eau

La figure 3.32 présente également l'évolution des pressions partielles des gaz hors vapeur d'eau en fonction de la densité de courant pour le modèle de Dumercy [DUM04]. Pour les pressions partielles, on considèrera les courbes en trait discontinu présentées dans la figure indiquée.

L'apport en eau vapeur par diffusion fait chuter brusquement la pression partielle de l'hydrogène en début du canal car ce constituant unique est consommé dans la zone catalytique. La diminution de la pression totale dans le canal est due au fait que la consommation de l'hydrogène n'est pas contrecarrée par l'apport d'eau vapeur. A la cathode, l'oxygène est consommé et par conséquent sa pression partielle diminue. En réponse à la migration de l'eau vers l'anode par diffusion, la pression partielle de l'azote tend à augmenter légèrement, puis reste pratiquement constante. On peut expliquer cela par la simplification du modèle qui ne prend pas en compte les pertes de charges dans le canal.

La figure 3.36 est une représentation des profils des pressions partielles de l'hydrogène à l'anode obtenue par simulation FLUENT de notre modèle mono cellulaire. On remarque bien que la pression partielle de l'hydrogène diminue dans le canal en raison de sa consommation. Cette diminution en fin de compte très faible est aussi liée à la faible diminution des pertes de charges dans le canal anodique. Pour des densités de courant plus faibles, le profil de diminution de la pression partielle n'est pas linéaire. Les pertes de charges sont liées à la variation des débits de gaz. La consommation des gaz suit une loi de variation quadratique des débits pour des faibles densités de courant. Au fur et à mesure que la densité de courant augmente, le débit de gaz augmente et les termes linéaires deviennent prépondérants devant les termes quadratiques.

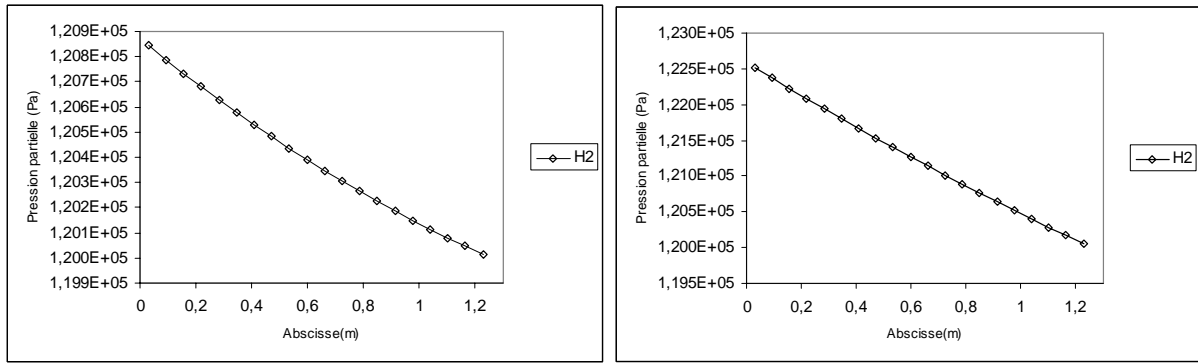


Figure 3.36 : Profil des pressions partielles de l'hydrogène. (a) $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et (b) $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ Simulations FLUENT.

La figure 3.37 présente les profils des pressions partielles des gaz cathodiques. Les résultats de la simulation mono cellulaire FLUENT montrent que la pression partielle de l'azote diminue dans le mélange en raison de la diminution de la pression totale due aux pertes de charges dans le canal cathodique. En ce qui concerne l'oxygène, sa pression partielle diminue à cause de sa consommation dans le mélange à la cathode.

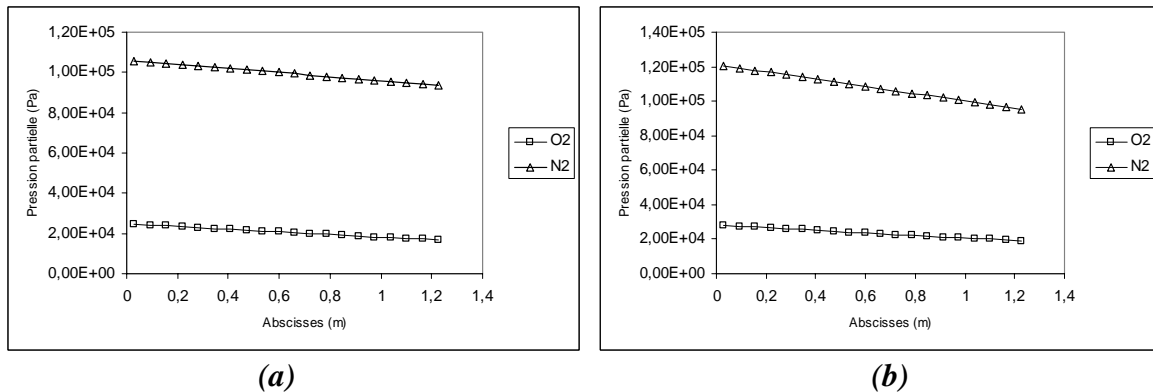


Figure 3.37 : Profil des pressions partielles des gaz cathodiques. (a) $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et (b) $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ Simulations FLUENT.

Le tableau 3.12 récapitule les valeurs des pressions partielles des gaz dans les canaux pour les deux modèles considérés. De façon globale on peut dire que les valeurs des pressions partielles sont respectivement de même ordre de grandeur pour les gaz considérés et pour les différentes densités de courant employées. Ce qui montre la conformité des résultats présentés par les deux modèles.

Gaz	Pressions partielles (Pa)			
	[DUM04]		FLUENT	
	$0,3(\text{A.cm}^{-2})$	$0,5(\text{A.cm}^{-2})$	$0,3(\text{A.cm}^{-2})$	$0,5(\text{A.cm}^{-2})$
H ₂	$1,1.10^5$ - 6.10^4	$1,1.10^5$ - 6.10^4	$1,21.10^5$ - $1,20.10^5$	$1,23.10^5$ - $1,20.10^5$
O ₂	4.10^4 - 2.10^4	4.10^4 - 2.10^4	$2,46.10^4$ - $1,67.10^4$	$2,80.10^4$ - $1,91.10^4$
N ₂	5.10^4	5.10^4	$1,06.10^5$ - $9,36.10^4$	$1,20.10^5$ - $9,53.10^4$

Tableau 3.12 : Valeurs des pressions partielles des gaz hors vapeur d'eau du modèle 3 cellules et du modèle mono cellule simulée par FLUENT.

La vapeur d'eau

La figure 3.34 est aussi une représentation des profils de pression partielle de la vapeur d'eau pour des simulations correspondant à un stack de 3 cellules. Les traits continus représentent les profils des débits molaires. On considère les traits discontinus représentatifs des profils de pressions partielles de la vapeur d'eau. Les courbes sont décroissantes en début du canal cathodique en réponse à la migration de l'eau à travers la membrane. Par contre dans le canal anodique, en début, les courbes sont croissantes du fait que par diffusion l'eau passe de la cathode vers l'anode, augmentant ainsi sa pression partielle. Les transferts d'eau considérés entre l'anode et la cathode dans le modèle de Dumercy [DUM04] tendent à maintenir élevées les pressions partielles de la vapeur. Ces pressions partielles sont obtenues sans tenir compte des valeurs à la saturation. On considère l'évolution de la pression partielle de la vapeur d'eau entre l'entrée et la sortie des canaux. Une fois l'équilibre atteint entre la diffusion et l'électro-osmose, l'évolution de la pression partielle de la vapeur d'eau devient linéaire.

Dans la figure 3.38 il s'agit du profil de la pression partielle de la vapeur d'eau obtenu par simulation de la mono cellule avec FLUENT. Les résultats ainsi présentés sont ceux d'un air sec à la cathode. L'évolution de la pression partielle de la vapeur d'eau n'est donnée qu'en fonction de la production d'eau par électrochimie. On remarque que la pression partielle d'eau vapeur augmente en raison de cette création continue d'eau dans la zone active cathodique.

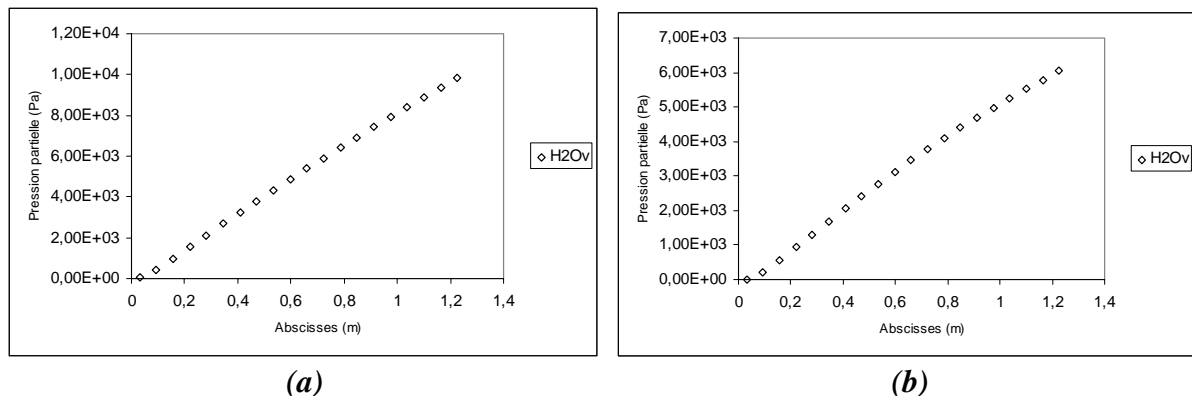


Figure 3.38 : Profil des pressions partielles de la vapeur d'eau. (a) $i=0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et (b) $i=0,5 \text{ A.cm}^{-2}$. Simulations FLUENT.

3. 5. Conclusion

La modélisation des canaux gazeux d'une cellule complète à l'aide du logiciel FLUENT dont les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales et aux autres modèles nous a permis de comprendre et expliquer les différents processus des transferts thermiques et de masse au sein de la cellule. Seule la production d'eau par électrochimie à la cathode a été considérée car nous avons systématiquement considéré un hydrogène entrant à 0% d'hygrométrie. L'ensemble des simulations a été réalisé pour une gamme de densités de courant de 0,3 à 0,5 A.cm^{-2} . La température d'eau a systématiquement été considérée comme constante, ce qui est justifié par son débit et sa chaleur spécifique importants. Par ailleurs, aucune différence de température exploitable sur l'eau n'a été réellement obtenue expérimentalement.

Le profil de température dans la cellule a été analysé et comparé à d'autres modèles et aux valeurs expérimentales, ces dernières permettant d'alimenter et de valider le modèle. Cette

température de cellule est directement imposée par le système de refroidissement. Le profil de température est relativement non homogène à cause des sources de chaleur non homogènes dans les structures solides et poreuses de la pile.

Dans tous les cas, la consommation des gaz le long du canal entraîne une diminution de leur débit et par conséquent, celle des pertes de charges. Quoique présentant une différence faible entre les valeurs expérimentales des essais et les valeurs théoriques relatives aux mêmes débits des essais, les pertes de charges dans les canaux des gaz peuvent être considérées comme relativement proches de la réalité dans le cas de la simulation FLUENT. Quant aux valeurs expérimentales des pertes de charges, les conditions expérimentales n'étant pas les mêmes, elles varient d'un essai à un autre.

En comparant les débits volumiques de sortie des gaz, il est difficile de conclure sur une quelconque différence mais on a pu se rendre compte de l'importance du système d'alimentation en gaz ou en eau de refroidissement dans la cellule. Un débit plus important de gaz entraîne une diffusion et une réaction importante dans la zone active et les gaz peuvent emporter suffisamment de chaleur. Conséquence, la température de la cellule peut baisser. Suite à la comparaison faite des pertes de charges et des débits volumiques expérimentaux et simulés, on peut considérer qu'une amélioration est à prévoir pour le modèle mono cellulaire et en particulier pour la géométrie des canaux d'amenée de gaz.

Les conductivités thermiques des zones de diffusion et de la membrane ont une influence sensible sur la répartition et le niveau de la température au cœur de la cellule. De façon globale, l'écart de température considéré pour une même hauteur de la cellule peut varier de 2 à 3°C en fonction du choix de leurs conductivités thermiques. Toutefois, la modélisation de la mono cellule peut encore être améliorée en considérant la plaque bipolaire qui est un élément essentiel dans le transfert thermique. Le fait d'avoir considéré une condition aux limites uniforme sur les faces extérieures du canal pourrait être à l'origine des écarts constatés.

Les pressions partielles des gaz, les débits molaires d'eau vapeur et des gaz et les pressions totales dans les canaux ont été analysés et comparés aux valeurs obtenues expérimentalement en tenant compte des pertes de charge dans les canaux. Il en ressort que les pressions partielles de l'oxygène et de l'azote diminuent entre l'entrée et la sortie du canal cathodique en raison de l'apparition d'eau. La pression de l'hydrogène diminue à l'anode en fonction de la densité de courant imposée. Cette diminution peut paraître faible car le système fonctionne en mode ouvert. Elle n'en est cependant pas moins tributaire de la densité de courant.

L'eau est créée par électrochimie dans la zone active de la cathode. Son débit molaire augmente donc dans le canal tandis que le débit molaire de l'oxygène diminue car il participe à la formation de cette vapeur par réduction au contact de l'ion hydrogène et de l'électron issus de l'anode. Quant à l'azote son débit molaire reste constant tout le long du canal car ce constituant ne participe à aucune réaction. La géométrie simplifiée de la cellule pour des modèles de simulation ou encore une considération simplifiée des débits volumiques sans tenir compte de la surface active (et par conséquent de la densité de courant variable) sont autant d'éléments qui introduisent un écart entre les valeurs des débits expérimentaux et simulés. Néanmoins, les valeurs des débits telles que présentées par la simulation monocellulaire paraissent plus représentatives de la réalité à cause de la prise en compte de la géométrie réelle de la cellule et des écarts faibles en comparaison avec les valeurs expérimentales.

Ainsi donc, l'analyse et la comparaison de ces paramètres essentiels pour le fonctionnement de la cellule ainsi que leur validation montrent l'importance de l'application de cet outil pour la caractérisation des phénomènes de noyage ou de séchage de la membrane. En outre, d'une façon globale, une analyse supplémentaire d'autres paramètres telle l'hygrométrie de la cellule est nécessaire afin d'apporter une réponse beaucoup plus précise à la localisation des zones de noyage dans la cellule. C'est ce que nous entendons développer dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

EXPLOITATION DU MODELE

4.1. Introduction

Ce chapitre détaille l'ensemble des résultats de simulation du comportement thermo fluide à l'anode et à la cathode réalisés avec le code de calcul FLUENT. Les simulations réalisées permettent d'obtenir les températures, les hygrométries et les débits molaires pour chaque espèce dans les deux canaux d'amenée des gaz. Les champs de température ainsi que les évolutions de l'hygrométrie et des débits molaires par espèce sont déterminés pour deux valeurs de la température d'eau de régulation (323 et 333K) qui correspondent aux conditions expérimentales. L'ensemble des résultats est obtenu pour une charge variable imposant une densité de courant de 0,2 à 0,8 A.cm⁻². Les évolutions simulées des températures, hygrométries et débits molaires dans les canaux gazeux sont par ailleurs également obtenues pour différentes hygrométrie d'air en entrée du stack évoluant de 0 à 80%. Le cas ultime de 100% est celui imposé par la présence d'un bouilleur en amont. Il n'est pas simulé car il impose dès l'entrée une phase condensée. Tous ces résultats sont alors représentés dans la géométrie étudiée à l'aide de formulations littérales simples et exploitables tenant compte de la température d'eau de régulation, de l'hygrométrie en entrée d'air et de la densité de courant imposée. Ces représentations aisées à utiliser dans un modèle doivent permettre à terme de coupler le modèle prévisionnel thermo fluide des canaux dans une représentation de régulation du stack.

4.2. Les paramètres d'entrée du modèle de simulation

Le tableau 4.1 synthétise les valeurs des différents paramètres employés comme conditions aux limites en entrée de modèle. Les débits d'entrée des gaz sont imposés par la charge pour une stœchiométrie unitaire.

Paramètres	Valeurs employées	
Débit de gaz (Nl/min)	Anode	0,13
	Cathode	0,54
T_e (K)	323	333
ϕ (%)	0-20-40-60-80	
i (A.cm ⁻²)	0,2-0,4-0,6-0,8	

Tableau 4.1 : Récapitulatif des valeurs employées pour la simulation FLUENT.

Les résultats sont présentés en fonction de la géométrie selon la direction O,x de la figure 4.1. Le choix de cet axe permet d'obtenir les valeurs physiques modélisées des paramètres étudiés aux points d'intersection avec les canaux orientés selon O,z. Bien que l'outil de simulation permette aisément d'obtenir les valeurs physiques simulées en tous les points du canal, ce choix monodimensionnel présente l'avantage de fournir des représentations physiques facilement exploitables. Le nombre de points obtenu est de vingt qui correspond au nombre de passes des canaux dans la cellule.

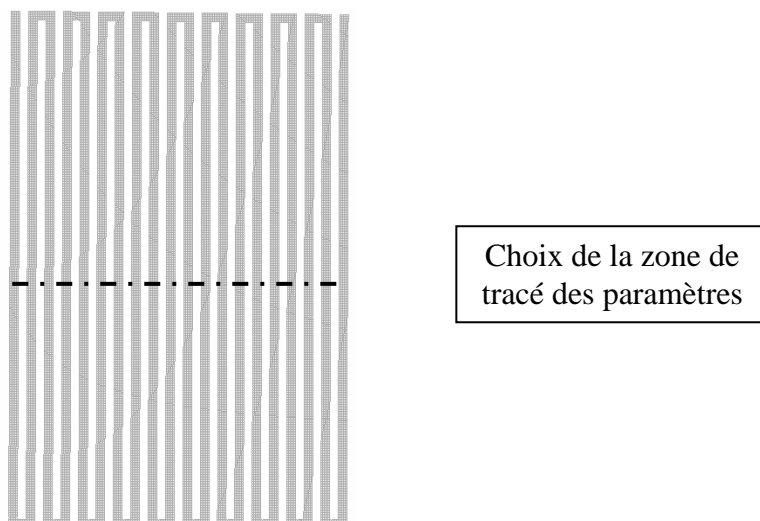


Figure 4.1 : Axe de référence dans le canal et à l'interface de la zone active de la cellule.

4.3. Pertes de charge dans les canaux

Les caractéristiques de calcul des valeurs de l'air à la cathode et de l'hydrogène à l'anode sont synthétisées dans le tableau 4.2. Les termes et indices « *CS* » « *DIF* » « *L* » « *l* » « *C* » « *T* » « *Th* » signifient respectivement « canal seul », « diffusion », « linéaire » ou « longueur », « largeur », « coude », « total » et « théorique ». Il est question dans la figure 4.2 des pertes de charges dans les canaux. Ces valeurs sont obtenues avec les caractéristiques thermophysiques de l'air et de l'hydrogène issues du tableau 4.2. Les coefficients de pertes de charge choisis sont donnés dans le tableau 4.3. À partir des débits employés nous avons comparé les pertes de charges théoriques et expérimentales. Les écarts relatifs sont synthétisés dans le tableau 4.5 et 4.7. Toutes les analyses de ce chapitre sont données à partir des débits employés dans ce calcul des pertes de charge.

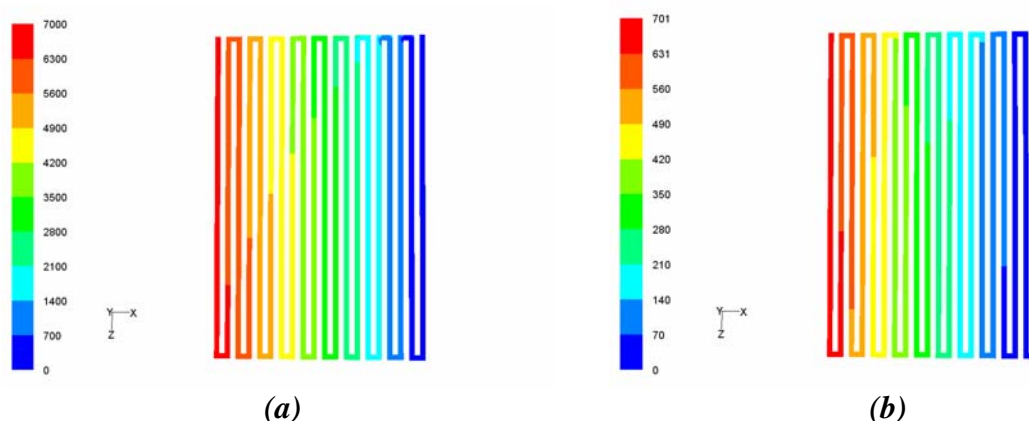


Figure 4.2 : Evolution des pertes de charges à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi=0\%$: (a) cathode, (b) anode

Gaz entrant	Masse volumique (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
H_2	0,082	$8,41.10^{-6}$
Air	1,225	$1,789.10^{-5}$

Tableau 4.2 : Caractéristiques physiques des gaz employés pour le calcul des pertes de charge

L (mm)	l (mm)	S (mm ²)	D _h (mm)
60	40	1	1

Tableau 4.3 : Caractéristiques géométriques de la cellule modélisée

Vitesse (m/s)	Reynolds	Coef. λ	ΔP_L (Pa)	ΔP_c (Pa)	ΔP_{T-Th} (Pa)	$\Delta P_{T-Fluent}$ (Pa)	
7,33	502	0,128	5035,53	750,32	5785,85	CS	Diffusion
						6458,57	6415,61
9,05	620	0,103	6217,13	1143,76	7360,9	8701,10	8226,24
12,9	883	0,0725	8861,99	2323,92	11185,91	14903,25	11311,85

Tableau 4.4 : Nombre de Reynolds et pertes de charge à la cathode

ΔP_{T-Th} (Pa)	$\Delta P_{CS-Fluent}$ (Pa)	$(\Delta P_{CS-Fluent} - \Delta P_{T-Th}) / \Delta P_{CS-Fluent}$
5785,85	6458,57	10,41%
7360,9	8701,10	15,4%
11185,91	14903,25	24,95%

Tableau 4.5 : Ecart relatif des pertes de charge à la cathode

Vitesse (m/s)	Reynolds	Coef. λ	ΔP_L (Pa)	ΔP_c (Pa)	ΔP_{T-Th} (Pa)	$\Delta P_{T-Fluent}$ (Pa)	
1,33	13	4,94	430	1,65	431	CS	Diffusion
						372,96	264
2,21	21,50	2,97	714	4,57	718	624,74	695,29
2,56	25	2,56	827	6,13	833	725,93	861,01

Tableau 4.6 : Nombre de Reynolds et pertes de charge à l'anode

ΔP_{T-Th} (Pa)	$\Delta P_{CS-Fluent}$ (Pa)	$(\Delta P_{CS-Fluent} - \Delta P_{T-Th}) / \Delta P_{CS-Fluent}$
431	372,96	15,56%
718	624,74	14,93%
833	725,93	14,75%

Tableau 4.7 : Ecart relatif des pertes de charge à l'anode.

Les résultats obtenus sont tels que l'écart relatif à la cathode augmente sensiblement lorsque la vitesse augmente. Suivant la gamme de vitesse choisie les écarts obtenus sont de l'ordre de 10 à 25 % à la cathode. A l'anode, l'écart relatif au contraire reste pratiquement stable lorsque

la vitesse augmente. Par contre lorsque la diffusion à travers la membrane est prise en compte, les valeurs des pertes de charge sont moins importantes que celles obtenues dans un canal seul par suite de la diminution du débit.

4.4. Profil de température dans la cellule en fonction de la température de l'eau

4.4.1. Dans les canaux anodiques

La figure 4.3 présente l'évolution de la température selon l'axe O,x lorsque la densité de courant et l'hygrométrie d'entrée de l'air sont fixées. Cette évolution est obtenue pour une densité de courant de $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et une hygrométrie d'entrée de l'air de 0%. La température d'entrée des gaz est donnée pour 323 et 333 K. Dans le tableau 4.8 nous donnons les profils de température en fonction de l'abscisse pour différentes températures de l'eau et pour i variant de $0,2$ à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$.

Pour une densité de courant et pour une température d'eau donnée, les coefficients « a » et « b » sont obtenus en traçant les évolutions linéaires des profils de température de la cellule selon O,x . Pour une densité de courant donnée et pour chaque température d'eau, on peut obtenir une autre droite linéaire de coefficients « c » et « d » en traçant l'évolution linéaire des coefficients « a » en fonction de la température d'eau. De la même manière les coefficients « e » et « f » sont obtenus en traçant l'évolution linéaire des coefficients « b » en fonction de la température d'eau.

On remarque que la température dans les canaux anodiques s'équilibre assez rapidement avec la température de la paroi qui est une condition aux limites dans le modèle. Lorsque la densité de courant augmente, la température du cœur de la cellule augmente à son tour. Les gaz en circulation dans les canaux sont légèrement plus chauds, conséquence du transfert de chaleur et son évacuation en partie par les gaz.

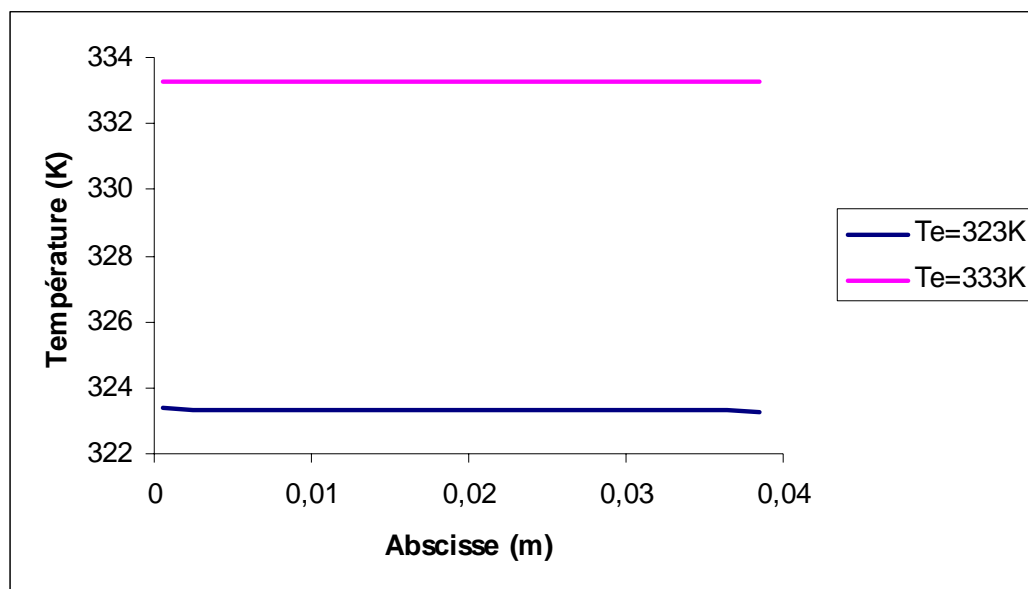


Figure 4.3 : Evolution selon O,x de la température dans le canal anode pour différentes températures d'eau. $i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$.

La figure 4.4 donne le champ des températures dans le canal anodique de la cellule. La figure 4.3 obtenue est directement issue de cette représentation du champ des températures pour $i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et un air d'entrée totalement sec. La température du gaz étant la même que celle de l'eau de refroidissement, on remarque qu'il n'y a pas de gradient significatif dans le canal.

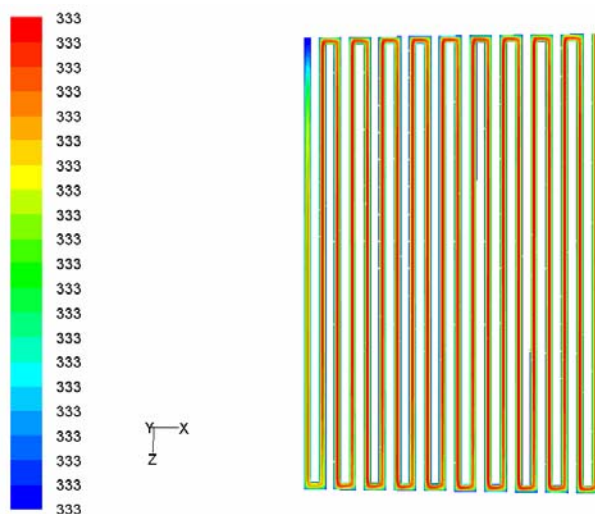


Figure 4.4 : Champ de températures dans le canal anodique. $i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$.

$i(\text{A/cm}^2)$	$T_e(\text{K})$	$T(x)=ax+b$		$T_{cell}(T_e, x)=(cT_e+d)x+(eT_e+f)$			
		a	b	c	d	e	f
0,2	323	-1,04	323,32	1,03	1,14	0,91	40,28
	333	0,08	333,29				
0,4	323	-0,94	323,62	1,03	1,13	0,95	25,63
	333	0,17	333,69				
0,6	323	-0,83	323,93	1,03	1,11	0,98	16,95
	333	0,26	333,91				
0,8	323	-11,04	323,92	0,99	13,01	0,62	132,88
	333	2,07	333,57				

Tableau 4.8 : Expression mathématique de la température dans le canal selon l'axe O, x pour différentes températures de l'eau et densités de courant.

La figure 4.5 présente le champ de température dans le canal anodique en fonction de l'abscisse et pour différentes densités de courant à la température d'eau de 323K. On remarque que la température croît en fonction de l'abscisse et de la densité de courant avec une pente plus prononcée aux abscisses élevées.

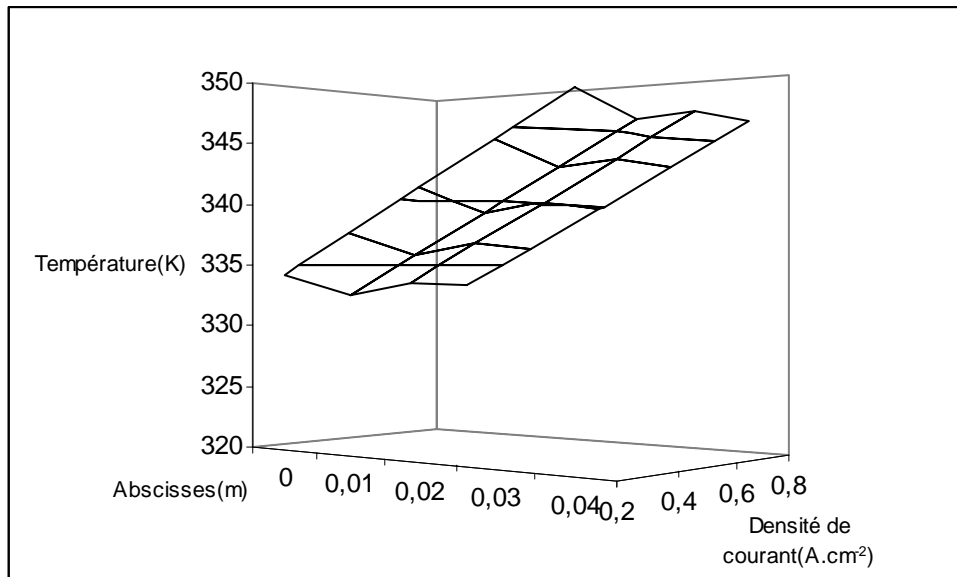


Figure 4.5 : Champ de température dans le canal anodique en fonction de l'abscisse.
 $T_{eau}=323K$

La figure 4.6 présente le champ de température dans le canal anodique en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant pour une température d'eau de 333K.

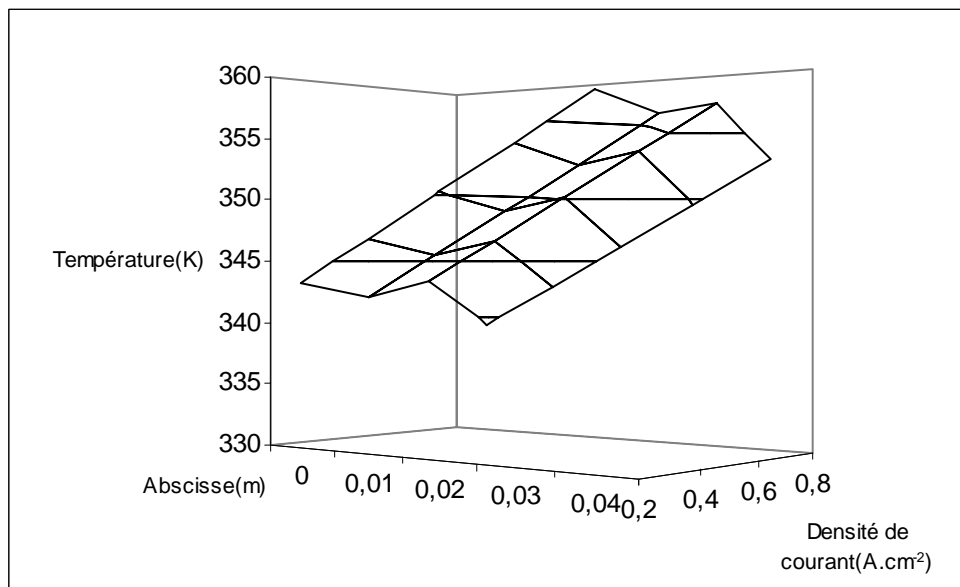


Figure 4.6 : Température dans le canal anodique en fonction de l'abscisse. $T_{eau} = 333K$.

4.4.2. Températures dans les canaux cathodiques

La figure 4.7 présente l'évolution des températures selon O_x en fonction de la température de l'eau dans les canaux cathodiques pour une densité de courant de $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$. La figure 4.8 présente le champ complet dans le canal des températures simulées à $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ et pour un air d'entrée totalement sec. Le tableau 4.9 synthétise les formulations mathématiques obtenues donnant les températures en fonction de l'abscisse et de la température d'eau pour différentes densités de courant de $0,2$ à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$.

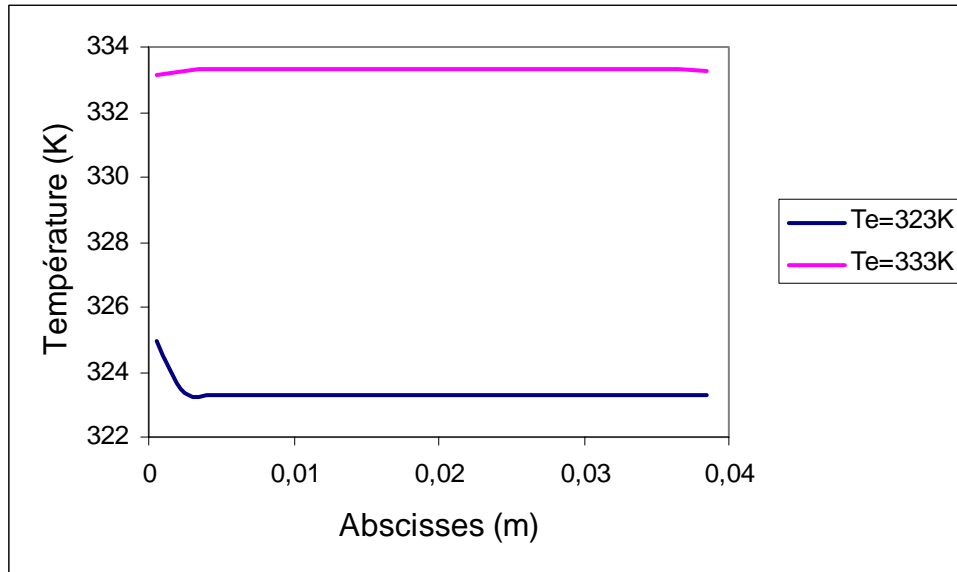


Figure 4.7: Profils de température selon O,x dans le canal cathodique en fonction de la température d'eau. $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$

La figure 4.8 présente les températures relativement uniformes dans le canal cathodique. On observe aussi l'équilibre entre la température du gaz et celle de l'eau de refroidissement imposée comme condition aux limites extérieure de la cellule.

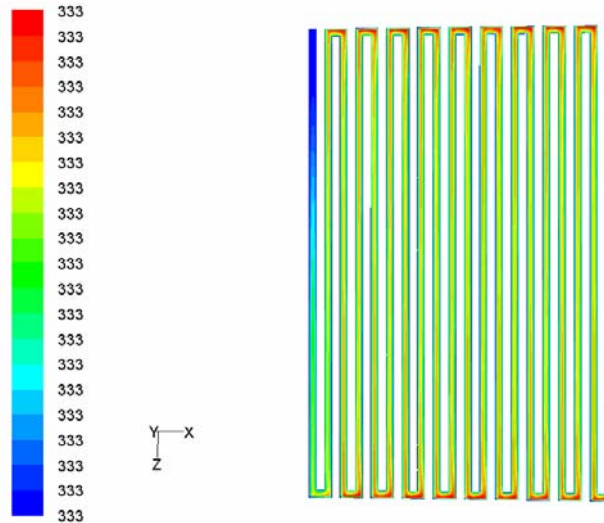


Figure 4.8 : Présentation de la température dans le canal cathodique. $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$

La figure 4.9 présente le champ de température dans le canal cathodique selon O,x pour différentes densités de courant et pour la température de l'eau de 323K. On remarque que la température croît de façon linéaire en fonction de l'abscisse entre 0,2 et 0,4 A.cm^{-2} avant de décroître légèrement de 0,4 et 0,8 A.cm^{-2} .

i (A/cm ²)	T_e (K)	$T(x)=ax+b$		$T_{cell}(T_e,x)=(cT_e+d)x+(eT_e+f)$			
		a	b	c	d	e	f
0,2	323	-12,51	323,48	0,99	12,92	0,29	238,79
	333	0,52	333,14				
0,4	323	-12,03	323,62	0,99	12,95	0,44	192,34
	333	-1,04	333,27				
0,6	323	-0,83	323,93	1,03	1,11	0,98	16,95
	333	0,26	333,92				
0,8	323	-11,04	323,92	0,99	13,01	0,62	132,88
	333	2,07	333,57				

Tableau 4.9 : Expressions des températures dans le canal cathodique en fonction de T_{eau} pour différentes densités de courant.

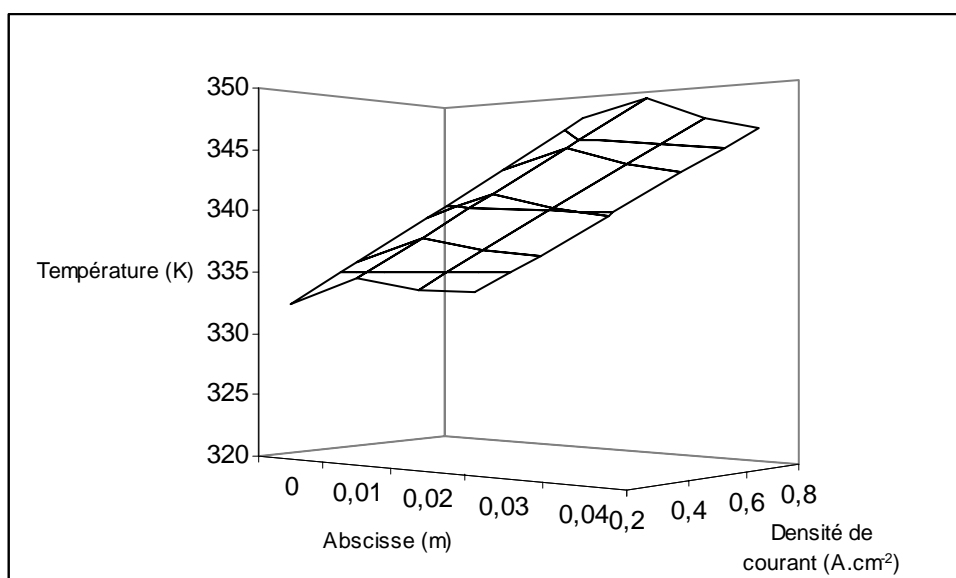


Figure 4.9 : Champ de température dans le canal cathodique en fonction de l'abscisse. Température d'eau égale à 323K

4.4.3. Températures dans la zone active côté anode

La figure 4.10 présente le profil des températures simulées obtenues dans la zone active anodique. Le tableau 4.10 donne les coefficients des expressions mathématiques de ces profils de températures selon O,x en fonction de la température d'eau pour différentes densités de courant. Afin d'obtenir des expressions représentatives des profils, la zone a été divisée en deux parties suivant l'abscisse : une partie dite proche de la zone d'entrée (entre l'abscisse 0 et 0,02) et une autre partie représentant la zone proche de la sortie (entre 0,02 à 0,04). Dans chacune des zones, la forme de l'équation est une parabole avec changement de concavité. Le profil de température de la figure 4.10 est donné pour une densité de courant de 0,4 A.cm⁻² et une hygrométrie d'entrée de l'air de 0%.

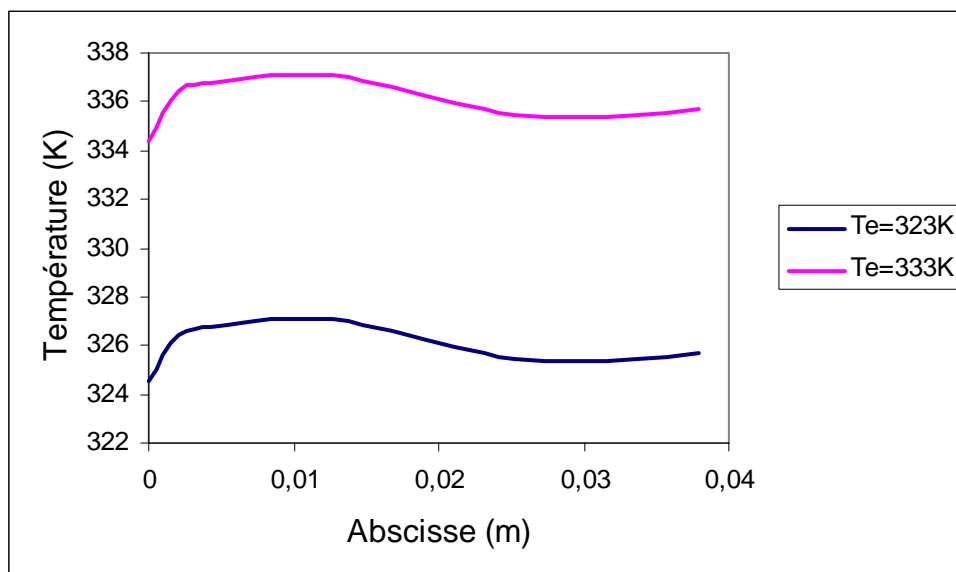


Figure 4.10 : Profils de température selon O,x dans la zone active anodique en fonction de la température d'eau. $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$

La zone proche de l'entrée est globalement plus chaude que la zone de sortie de la cellule. Cette zone étant encore très riche en gaz, la réaction y est prépondérante et les effets de bord n'ont pas d'influence immédiate sur celle-ci. On remarque une légère baisse de la température à l'approche de la zone sortie en raison de la raréfaction des gaz réactifs.

La figure 4.11 présente le profil de température dans la zone active anodique lors de la simulation pour une température d'eau de 333K. On remarque que la température dans la zone active est hétérogène. Les zones qui sont proches de l'entrée présentent des températures élevées par rapport aux zones qui sont vers la sortie de la cellule.

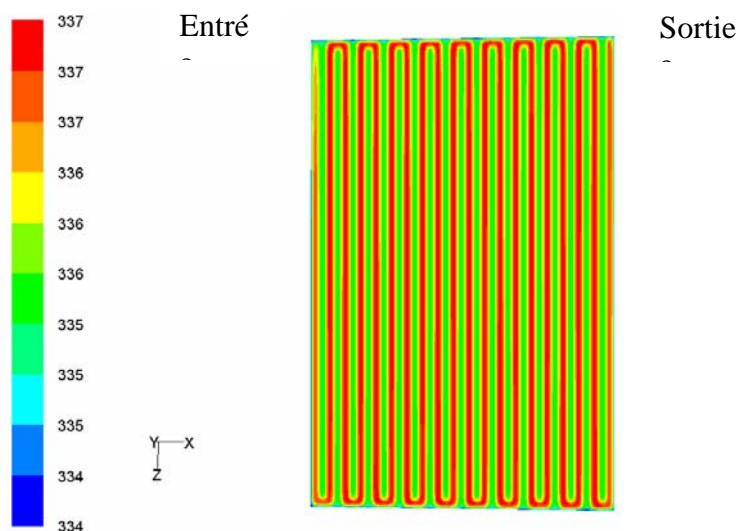


Figure 4.11 : Evolution de la température dans la zone active anodique. $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$

i A/cm^2	T_e (K)	$T(y)=ax^2+bx+c$ (K)			$T_{cell}(T_e,x)=(dT_e+e)x^2+(fT_e+g)x+(hT_e+j)$					
		a	b	c	d	e	f	g	h	j
0,2	323	-8723	187,77	324,1	1,1	-3,76	0,91	40,24	0,89	45,24
		3469	-210,04	327,33						
	333	-9658	210,43	333,98	1	10,5	1,02	3,76	1	9,25
		3474	-210,33	337,34						
0,4	323	-1856	401,96	325,1	1,05	-6,7	1,17	-44,5	0,95	26,92
		6999	-423,75	331,74						
	333	-19521	425,29	334,99	-0,34	441,7	-7,41	2725,2	0,7	97
		7013	-424,57	341,76						
0,6	323	-28958	628,71	326,17	1,03	-1,06	1,05	-4,59	0,97	21,21
		10714	-648,69	336,4						
	333	-29951	652,52	336,06	1	9,45	1,01	6,13	1	9,2
		10742	-650,34	346,43						
0,8	323	-39945	867,95	327,3	1,03	1,77	1,03	1,45	0,97	18,26
		13874	-845,78	340,79						
	333	-40961	892,37	337,19	0,98	16,25	1	10,9	0,99	12,72
		13622	-832,53	350,64						

Tableau 4.10 : Expressions mathématiques des températures dans la zone active anodique selon O,x , T_{eau} pour différentes densité de courant

La figure 4.12 présente le champ de température dans la zone active anodique en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant et pour une température d'eau de 323K.

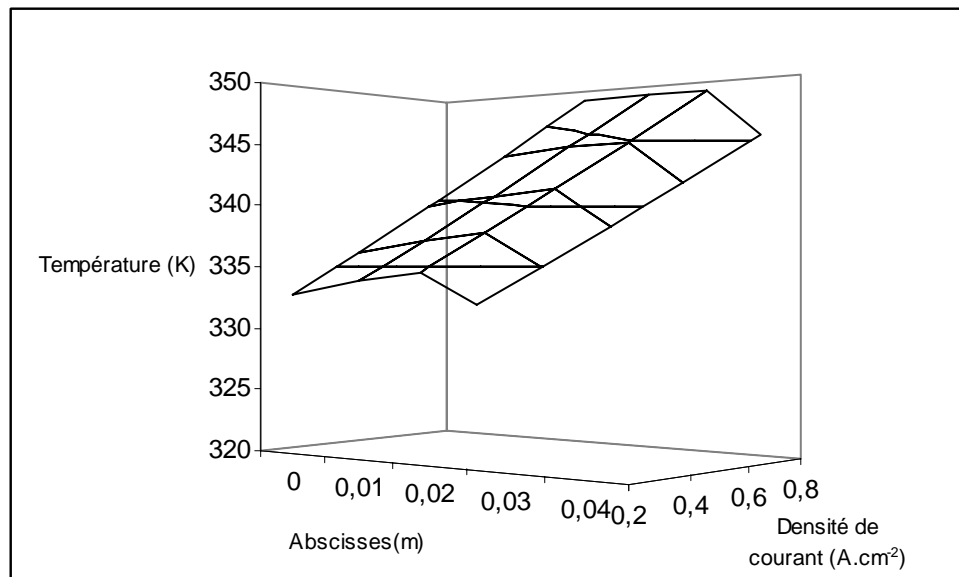


Figure 4.12 : Champ de température dans la zone active anodique en fonction de l'abscisse et de i . $T_{eau} = 323K$.

La figure 4.13 donne le champ de température dans la zone active anodique en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant et pour une température d'eau de 333K.

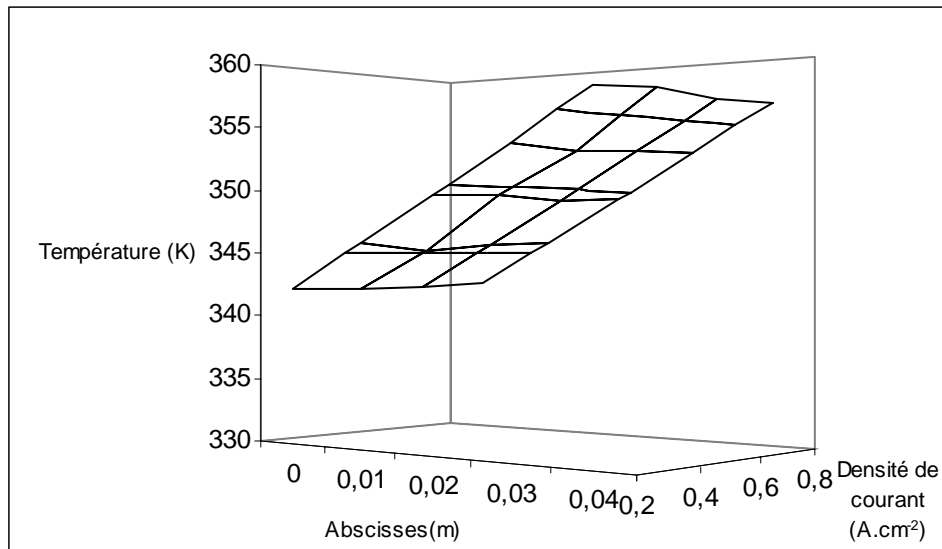


Figure 4.13: Champ de température dans la zone active anodique en fonction de l'abscisse et de i . $T_{eau} = 333K$

4.4.4. Températures dans la zone active cathodique

Dans la zone active cathodique comme le présente la figure 4.14, on remarque une hétérogénéité de température. Ces profils sont obtenus pour une densité de courant élevée de $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ et une hygrométrie d'entrée de l'air de 0%. Les zones les plus chaudes sont comprises entre 0 et 0,02 m. De façon globale pour la cellule, quelle que soit la densité de courant employée, la température de la zone active cathodique reste plus élevée que celle de la zone active anodique en raison de la réaction électrochimique. Le tableau 4.11 présente les coefficients des expressions mathématiques de la température dans la zone active cathodique pour les différentes valeurs des températures d'eau de refroidissement.

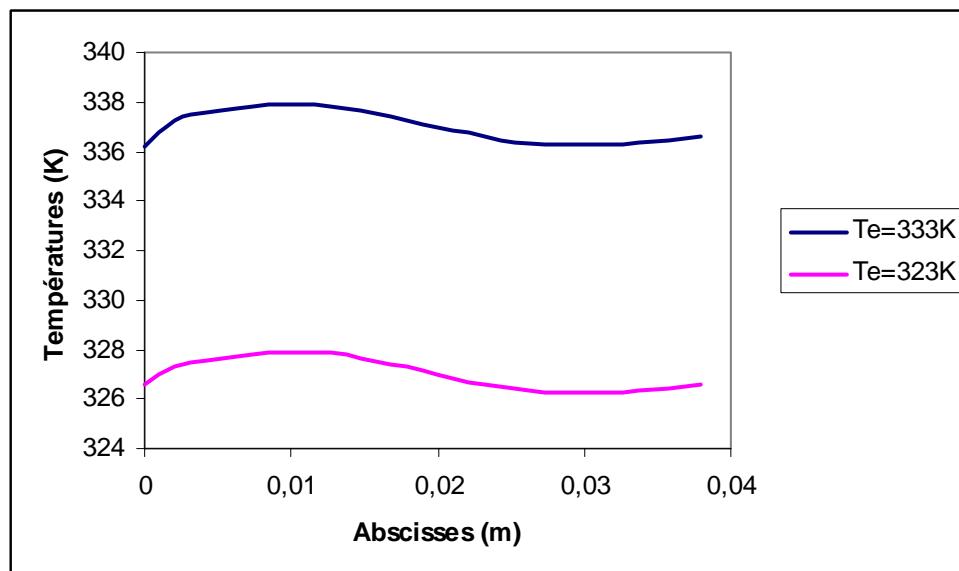


Figure 4.14 : Températures selon O,x dans la zone active cathodique en fonction de la température d'eau. $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$.

La figure 4.15 donne le profil de température dans la zone active cathodique pour une densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ et un air sec en entrée.

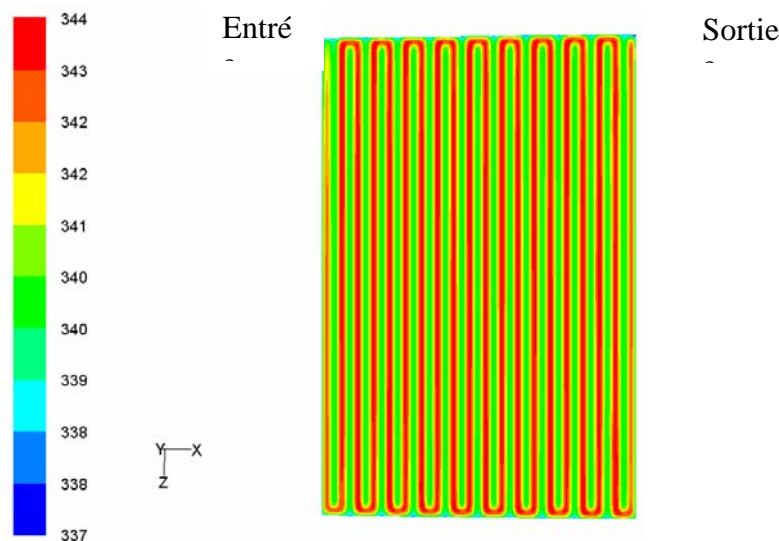


Figure 4.15 : Températures dans la zone active cathodique. $i = 0,8 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$.

i A/cm^2	T_e (K)	$T(x) = ax^2 + bx + c$ (K)			$T_{cell}(T_e, x) = (dT_e + e)x^2 + (fT_e + g)x + (hT_e + j)$ (K)					
		a	b	c	d	e	f	g	h	j
0,2	323	-4631	91,29	324,98	1,42	-125,5	0,83	65,5	0,87	52,4
		3415	-206,94	327,74						
	333	-6699	141,19	334,72	1	10,62	1,02	3,76	1	10
		3419,5	-207,17	337,74						
0,4	323	-11431	234,57	326,73	1,06	-9,46	0,79	78,2	0,95	27,32
		6883	-417,04	332,55						
	333	-12129	263,23	336,53	0,95	25,3	0,99	13,98	0,97	20,15
		6583,3	-397,93	342,25						
0,6	323	-18607	385,87	328,58	1,11	-25,8	1,64	-197,6	0,96	23,9
		10521	-637,49	337,61						
	333	-20705	436,27	338,34	1	9,56	1,01	6,16	1	9,34
		10545	-638,92	347,64						
0,8	323	-26168	544,99	330,53	1,08	-15,82	1,18	-49,26	0,97	20,3
		13608	-830,08	342,43						
	333	-28276	595,72	340,29	0,98	16,25	1	10,85	0,99	12,68
		13361	-817,04	352,27						

Tableau 4.11 : Expressions mathématiques de la température dans la zone active cathodique en fonction de la température de l'eau et de l'abscisse pour différentes densités de courant.

La figure 4.16 donne le champ de température dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant et pour une température d'eau de 323K. Il y a une croissance linéaire en fonction de l'abscisse. On note plutôt une faible évolution de la température entre la densité de courant de 0,2 et 0,4 A.cm^{-2} puis une tendance à la stabilisation entre la densité de courant de 0,6 et 0,8 A.cm^{-2} .

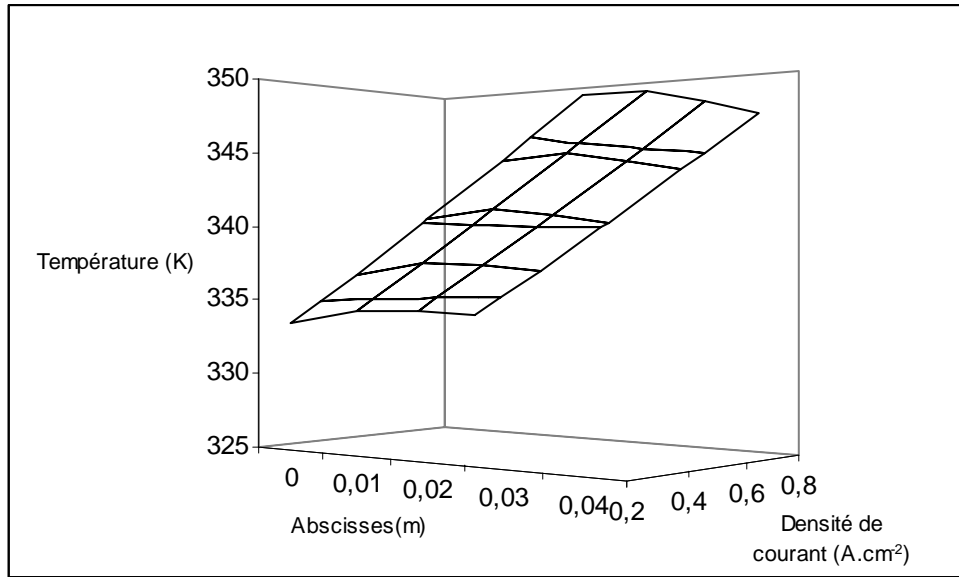


Figure 4.16 : Champ de température dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse et de la densité de courant. $T_e = 323K$.

La figure 4.17 présente le champ de température dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant et pour une température d'eau de 333K.

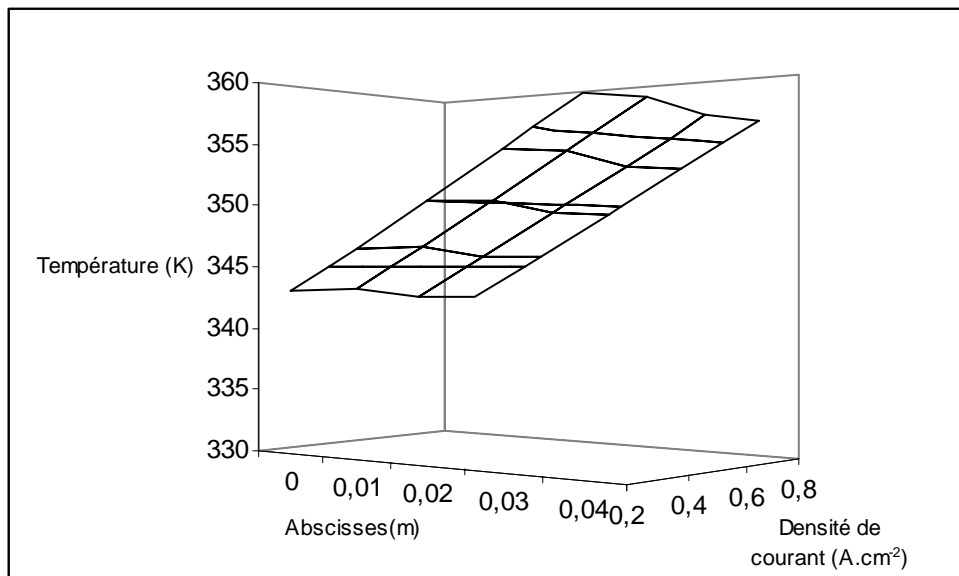


Figure 4.17 : Champ de température dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse et de la densité de courant. $T_e = 333K$

4.5. Profil de température en fonction des densités de courant

4.5.1. Températures dans le canal anodique

La figure 4.18 donne les profils de température selon O,x dans le canal anodique en fonction des densités de courant. Ces profils sont obtenus pour une température d'eau de 333K et une

hygrométrie d'air en entrée de 20%. Lorsque la densité de courant augmente, la température dans le canal anodique est légèrement augmentée, quand bien même elle est supposée se stabiliser autour de la valeur de la température de l'eau.

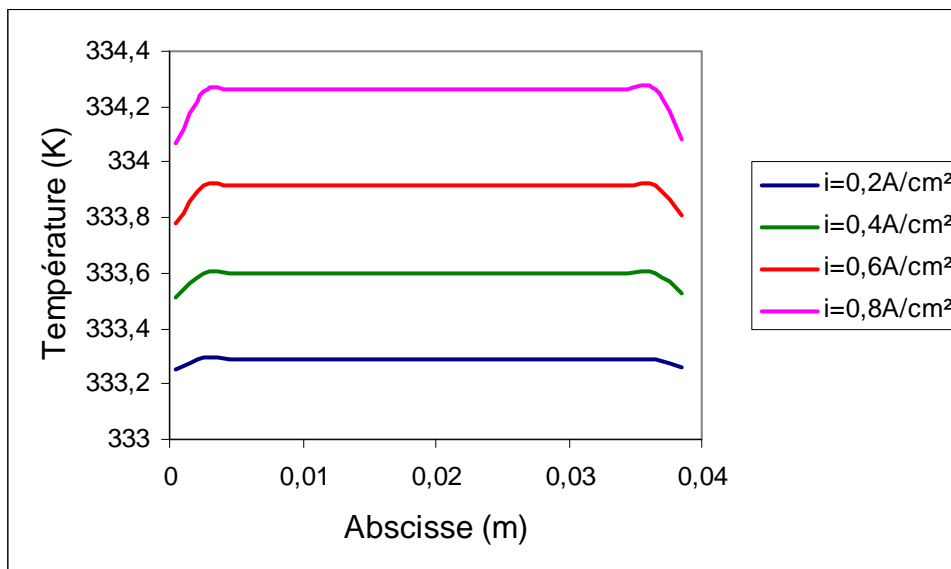


Figure 4.18: Profils de température dans le canal anodique en fonction de la densité de courant selon O,x . $T_e = 333\text{K}$.

En fonction de l'échauffement de la cellule, les gaz peuvent évacuer une partie de la chaleur du cœur de la pile. Dans le canal de sortie, on remarque une légère chute de température et cela est dû probablement à l'effet de bord et à l'appauvrissement en gaz. Lorsque la température de l'eau est inférieure à la température des gaz à l'entrée, on remarque plutôt une légère baisse de la température dans les canaux en tout début du canal, entre l'abscisse 0 et 0,005 m jusqu'à l'équilibre avec la valeur de la température de l'eau contrairement à la situation lorsque la température de l'eau est identique à celle des gaz. Dans le canal de sortie, on remarque une légère baisse de température dans tous les cas. On suppose pour une commodité de formulation que tous les problèmes sont linéaires.

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$T_{cell}(x)=ax+b \text{ (K)}$		
	Abcisse	A	b
0,2	0-0,0045	10,18	333,25
	0,0045-0,036	0	333,29
	0,036-0,04	-8,05	333,57
0,4	0-0,0045	22,66	333,51
	0,0045-0,036	0	333,6
	0,036-0,04	-18,47	334,25
0,6	0-0,0045	34,59	333,79
	0,0045-0,036	0	333,92
	0,036-0,04	-28,37	334,92
0,8	0-0,0045	47,83	334,08
	0,0045-0,036	0	333,26
	0,036-0,04	-43,59	335,79

Tableau 4.12 : Expressions mathématiques des températures selon O,x dans le canal anodique pour différentes densités de courant.

4.5.2. Températures dans le canal cathodique

La figure 4.19 présente les profils de température dans le canal cathodique en fonction des densités de courant. De même que pour le canal anodique, ce profil est rapporté pour une température d'eau de 333K et une hygrométrie d'entrée de 20%. A la cathode, lorsque la température de l'eau et celle des gaz sont identiques, la tendance est à l'augmentation entre l'abscisse 0 à l'abscisse 0,004 m puis, l'équilibre s'établit de façon très rapide quelle que soit la densité de courant employée. On remarque également que dans le canal de la sortie, la température a tendance à baisser en raison des effets de bord et de la raréfaction en gaz. Le tableau 4.13 présente les coefficients des expressions mathématiques donnant les profils des différentes courbes de la température dans le canal cathodique. Ces coefficients sont obtenus de la même manière que nous l'avons présenté dans le premier paragraphe.

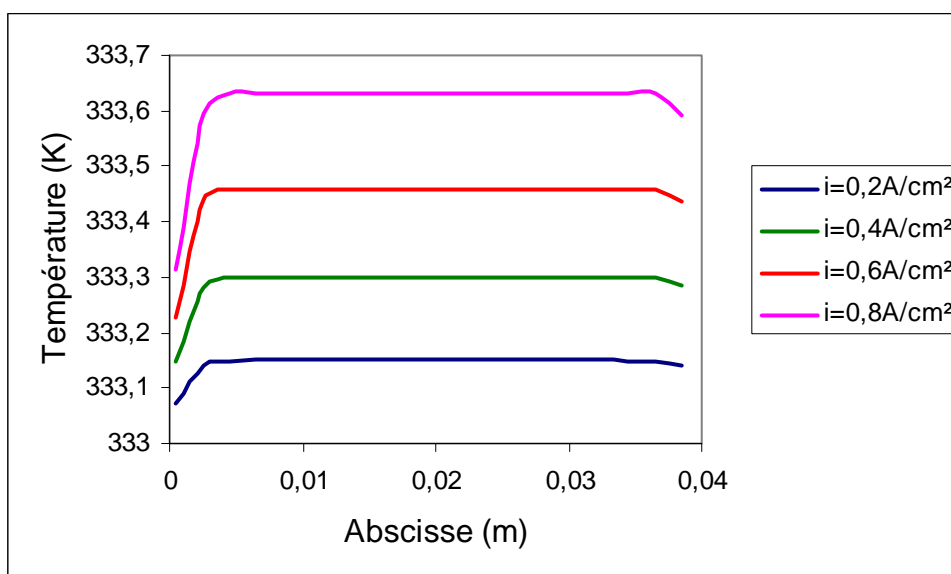


Figure 4.19 : Profils des températures selon O,x dans le canal cathodique en fonction de la densité de courant. $T_e = 333K$, $\varphi = 20\%$

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$T_{cell}(x)=ax+b \text{ (K)}$		
	Abscisse	a	b
0,2	0-0,0045	18,96	333,07
	0,0045-0,036	0	333,15
	0,036-0,04	-2,14	333,22
0,4	0-0,0045	37,73	333,15
	0,0045-0,036	0	333,30
	0,036-0,04	-0,008	333,31
0,6	0-0,0045	57,9	333,23
	0,0045-0,036	0	333,46
	0,036-0,04	-6,26	333,68
0,8	0-0,0045	79,38	333,31
	0,0045-0,036	0	333,63
	0,036-0,04	-9,58	333,97

Tableau 4.13 : Expression mathématiques de $T(x)$ dans le canal cathodique pour différentes densités de courant.

4.5.3. Températures dans la zone active anodique

La figure 4.20 présente les profils de la température dans la zone active anodique en fonction de la densité de courant pour une température d'eau de 333K.

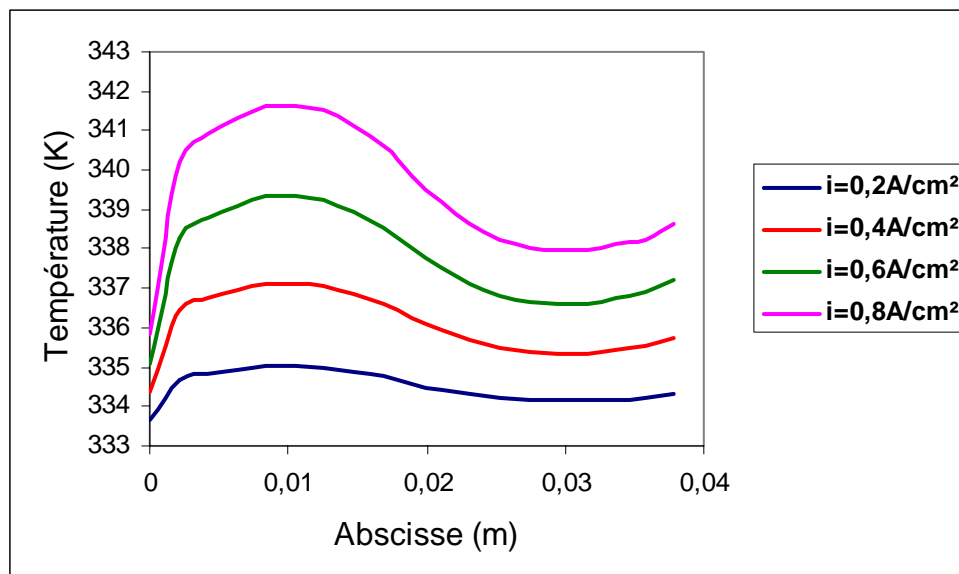


Figure 4.20 : Profil de température selon O,x dans la zone active anodique pour différentes densités de courant. $T_e = 333\text{K}$.

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$T_{cell}(x)=ax^2+bx+c \text{ (K)}$			
	Abscisse	a	b	c
0,2	0-0,02	-11035	228,78	333,94
	0,02-0,04	3525,3	-213,6	333,37
0,4	0-0,02	-19510	425,1	334,99
	0,02-0,04	7006	-424,1	341,8
0,6	0-0,02	-29938	652,3	336,1
	0,02-0,04	10731	-649,7	346,4
0,8	0-0,02	-40960	892,4	337,2
	0,02-0,04	13617	-832,2	350,6

Tableau 4.14 : Expressions mathématiques de $T(x)$ de la cellule dans la zone active anodique pour différentes densités de courant.

La figure 4.21 présente le champ de température dans la zone active anodique pour différentes densité de courant et pour une température d'eau égale à 333K.

La figure 4.22 présente le champ de température dans la zone active anodique pour différentes densités de courant et pour une température d'eau de 333K, entre l'abscisse 0,02 m et 0,04 m. Entre l'abscisse 0,02 m et 0,03 m la température poursuit sa tendance à la décroissance puis elle croit de nouveau entre l'abscisse 0,03 m et 0,04 m et ce d'autant plus rapidement que les densités de courant sont élevées.

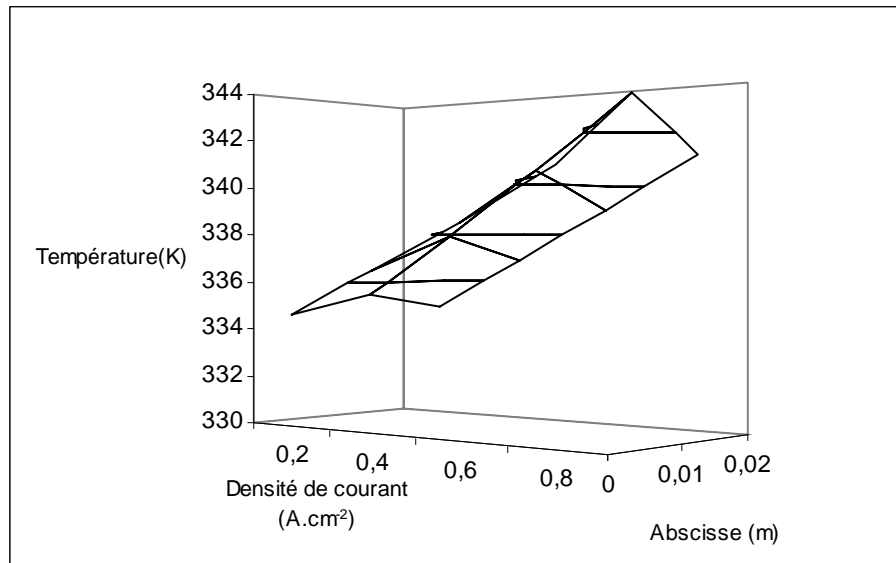


Figure 4.21 : Champ de température dans la zone active anodique en fonction de la densité de courant. $T_{eau}=333K$. Abscisse comprise entre 0 et 0,02m.

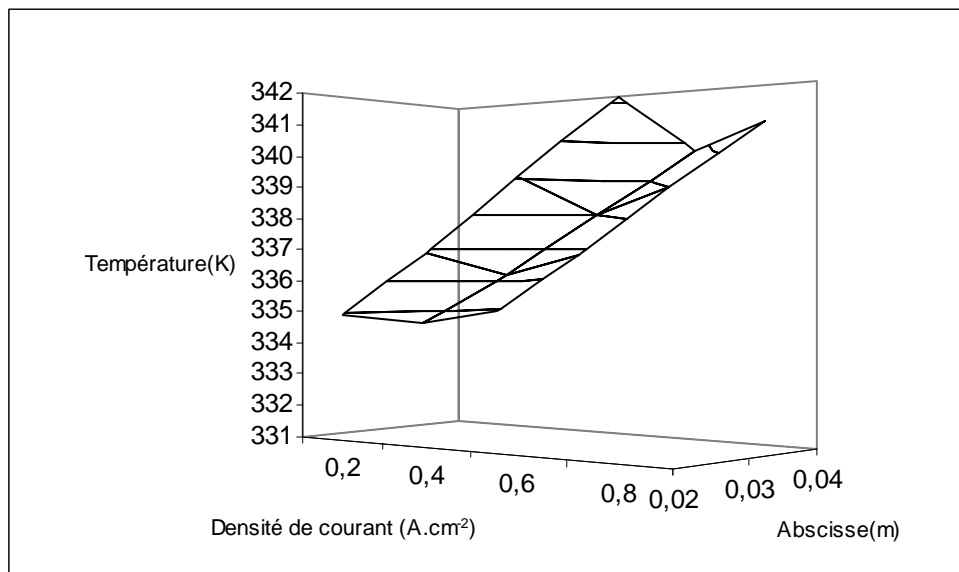


Figure 4.22 : $T(x)$ dans la zone active anodique en fonction de la densité de courant. $T_{eau}=333K$. Abscisse entre 0,02 et 0,04.

4.5.4. Températures dans la zone active cathodique

La figure 4.23 et le tableau 4.15 présentent les profils de la température dans la zone active cathodique en fonction des densités de courant. Ces profils sont similaires à ceux présentés pour la zone active anodique pour une hygrométrie d'entrée de l'air de 20% et une température d'eau de 333K ; la seule différence remarquée est que les températures sont plus élevées à la cathode.

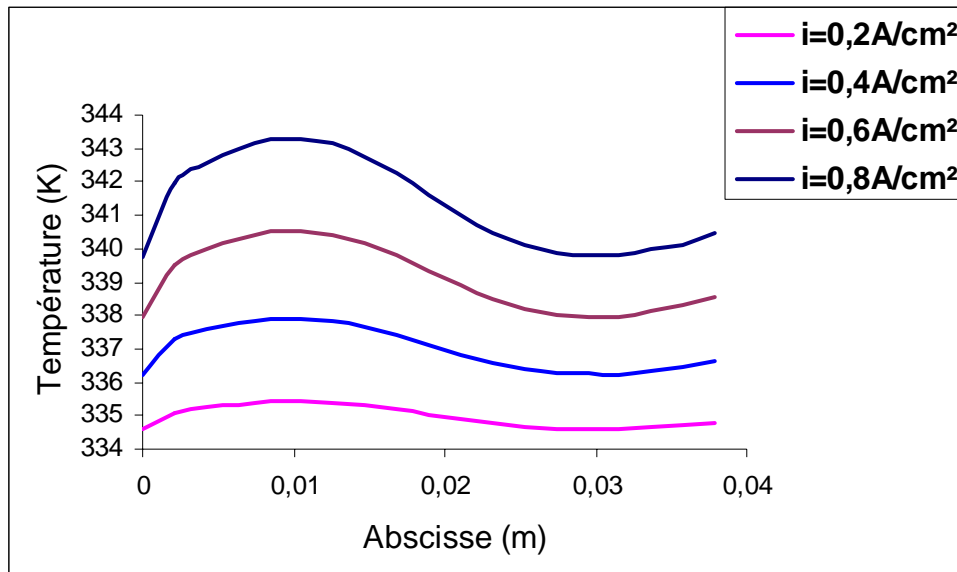


Figure 4.23 : $T(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de la densité de courant.
 $T_e=333K$, $\varphi=20\%$

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$T_{cell}(x)=ax^2+bx+c \text{ (K)}$			
	Abscisse	a	b	c
0,2	0-0,02	-6646	140,07	334,7
	0,02-0,04	3387,9	-205,3	337,7
0,4	0-0,02	-12123	263,13	336,5
	0,02-0,04	6573,7	-397,3	342,2
0,6	0-0,02	-18570	403,03	338,4
	0,02-0,04	10056	-607,9	347,2
0,8	0-0,02	-25370	550,5	340,4
	0,02-0,04	12388	-755,2	351,3

Tableau 4.15 : Expression mathématique de $T(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de la densité de courant.

La figure 4.24 présente le champ de température dans la zone active cathodique pour différentes densités de courant et à la température d'eau de 333 K entre l'abscisse 0 et 0,02 m. En fonction des densités de courant, la température croît linéairement entre 0 et 0,01 m puis décroît entre 0,01 m et 0,02 m.

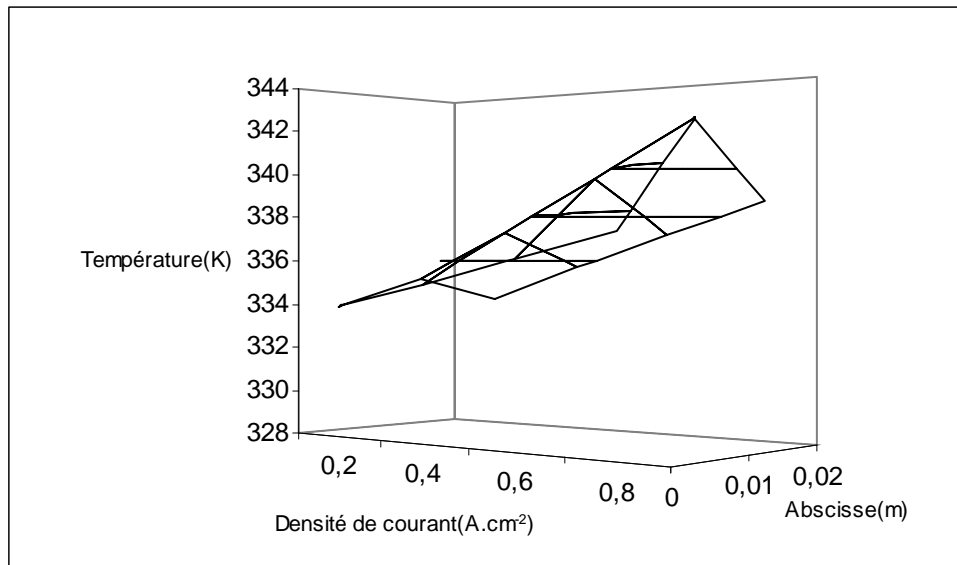


Figure 4.24 : $T(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de i . $T_{eau} = 333K$. Abscisse entre 0,02 m et 0,04 m

La figure 4.25 donne $T(x)$ dans la zone active cathodique pour différentes densités de courant et pour une température d'eau de 333 K entre l'abscisse 0,02 m et 0,04 m

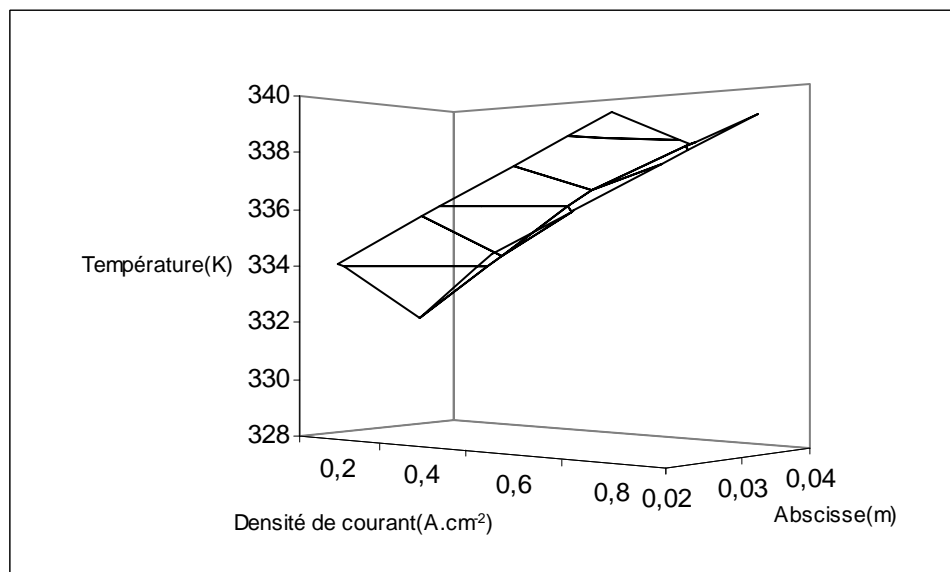


Figure 4.25 : $T(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de la densité de courant. $T_{eau} = 333 K$. Abscisse entre 0,02 m et 0,04 m.

4.6. Profil de température en fonction de l'hygrométrie d'entrée

4.6.1. Température selon O,x dans le canal cathodique

La figure 4.26 présente les profils de température selon O,x en fonction de l'hygrométrie dans le canal cathodique. Ces profils sont obtenus pour une température d'eau égale à 333 K et une densité de courant de $0,4 A.cm^{-2}$. On constate que la température des gaz s'équilibre très rapidement avec la température de l'eau quelle que soit l'hygrométrie. On remarque aussi que la température des gaz dans le canal n'est pas affectée par l'hygrométrie d'entrée.

Dans le tableau 4.16 nous donnons les coefficients représentatifs des expressions mathématiques des profils de la température dans le canal cathodique pour les différentes hygrométries d'entrée de l'air.

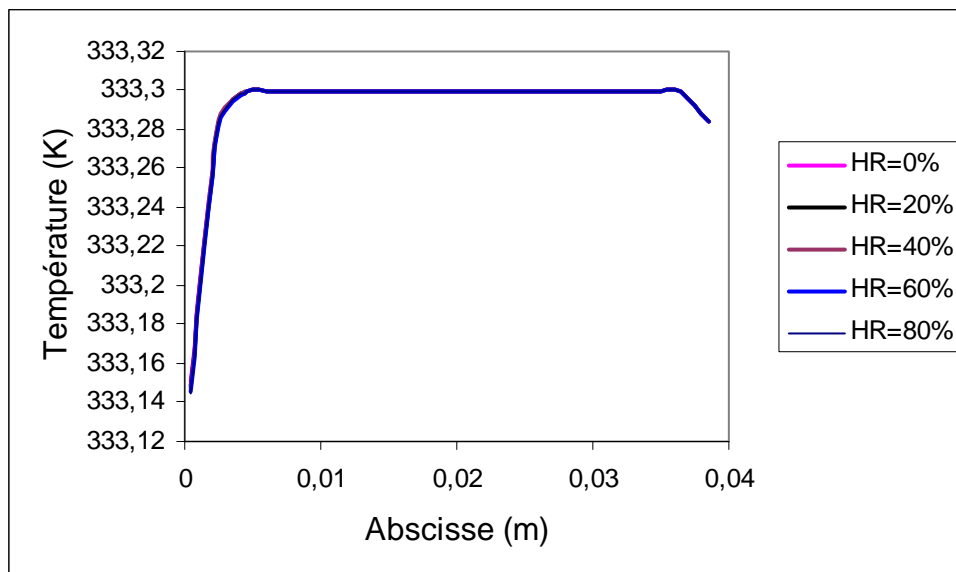


Figure 4.26 : $T(x)$ dans le canal cathode pour différentes hygrométries. $T_e=333K$, $i=0,4 A.cm^{-2}$

φ (%)	$T_{cell}(x)=ax+b$ (K)		
	Abscisse	a	b
0	0-0,0045	37,3	333,15
	0,0045-0,036	0	333,3
	0,036-0,04	-3,87	333,44
20	0-0,0045	37,7	333,15
	0,0045-0,036	0	333,3
	0,036-0,04	-0,008	333,31
40	0-0,0045	38,1	333,15
	0,0045-0,036	0	333,3
	0,036-0,04	-3,96	333,44
60	0-0,0045	38,5	333,15
	0,0045-0,036	0	333,3
	0,036-0,04	-3,87	333,44
80	0-0,0045	38,87	333,15
	0,0045-0,036	0	333,3
	0,036-0,04	-3,94	333,44

Tableau 4.16 : Expressions mathématiques de la température dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée des gaz.

4.6.2. Température selon O_x dans la zone active cathodique

La figure 4.27 donne le profil de la température dans la zone active cathodique en fonction des hygrométries d'entrée des gaz. De même que dans le canal, les conditions de simulation sont $i=0,4 A.cm^{-2}$ et la température d'eau égale à 333 K. Suivant les profils présentés, on remarque que la température de la cellule ne varie pas quelle que soit l'hygrométrie d'entrée

des gaz. Dans le tableau 4.17, nous présentons suivant chaque domaine d'abscisse les coefficients qui nous permettent d'obtenir les profils de la température de la cellule. La première ligne donne le profil dans la zone comprise entre 0 et 0,02 et la seconde ligne donne le profil en fonction des abscisses comprises entre 0,02 et 0,04.

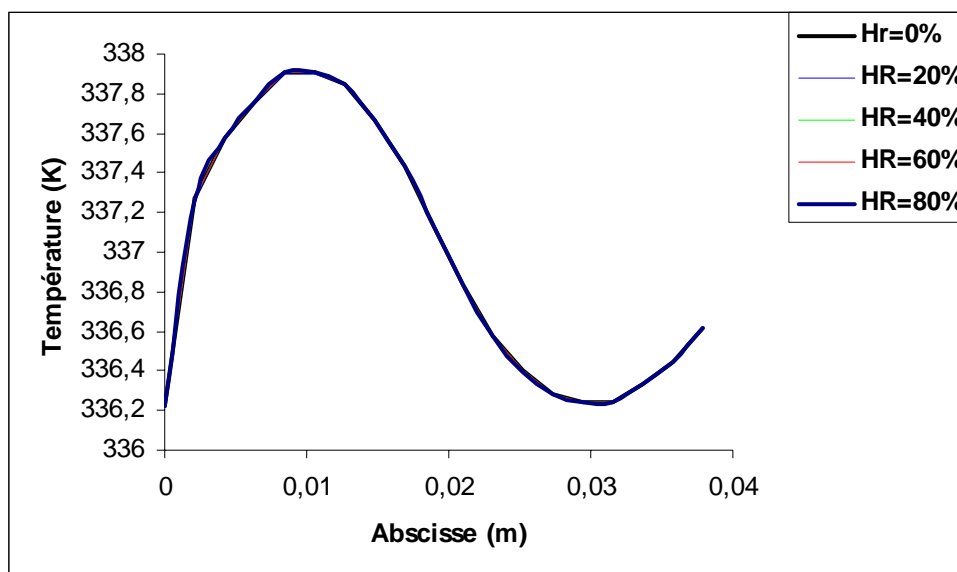


Figure 4.27 : Profil de température dans la zone active cathodique pour différentes hygrométries. $T_e=333\text{ K}$, $i=0,4\text{ A.cm}^{-2}$

ϕ (%)	$T_{cell}(x)=ax^2+bx+c$ (K)			
	Abscisse	a	b	c
0	0-0,02	-12129	263,2	336,5
	0,02-0,04	6583,3	-397,9	342,3
20	0-0,02	-12123	263,1	336,5
	0,02-0,04	6573,7	-397,3	342,3
40	0-0,02	-12130	263,3	336,5
	0,02-0,04	6579,2	-397,4	342,3
60	0-0,02	-12135	263,4	336,5
	0,02-0,04	6584,3	-397,9	342,3
80	0-0,02	-12137	263,4	336,5
	0,02-0,04	6582,6	-397,9	342,3

Tableau 4.17 : Expressions mathématiques de $T(x)$ dans la zone active cathodique pour différentes hygrométries d'entrée des gaz.

La figure 4.28 présente le champ de température dans la zone active cathodique pour différentes hygrométries d'entrée et à la température de l'eau de 333 K entre l'abscisse 0 et 0,02 m.

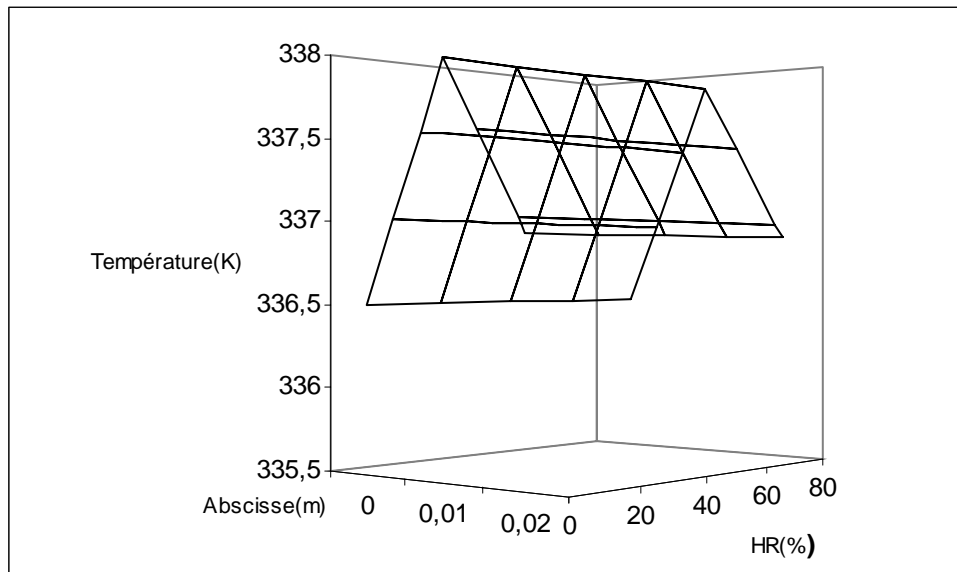


Figure 4.28 : Température dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse pour différentes hygrométries d'entrée des gaz. $T_{eau} = 333K$. Abscisse entre 0 et 0,02

La figure 4.29 présente le champ de température dans la zone active cathodique pour différentes hygrométrie et pour une température d'eau de 333K entre 0,02 et 0,04

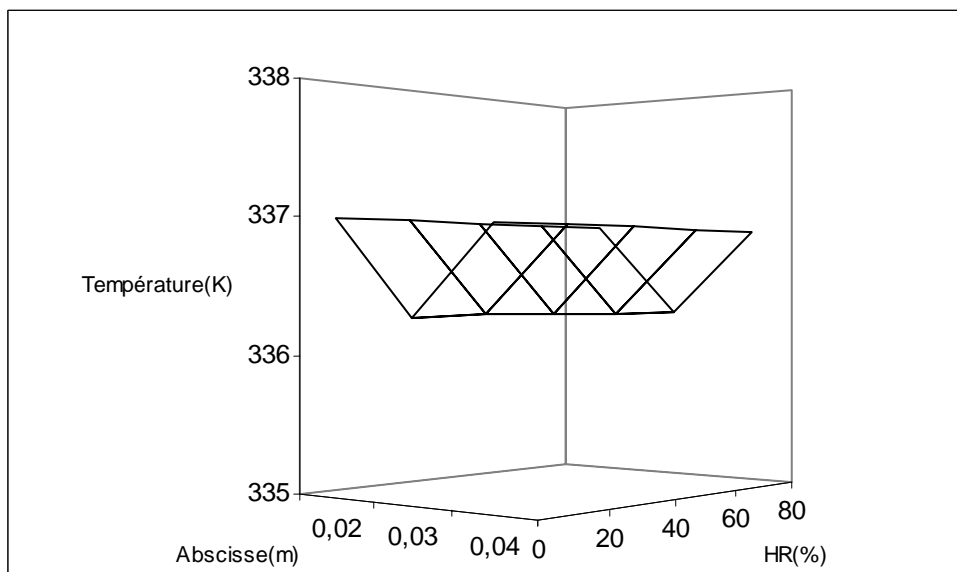


Figure 4.29 : Température dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse pour différentes hygrométries d'entrée des gaz. $T_{eau} = 333K$. Abscisse entre 0,02 m et 0,04 m.

4.7. Humidité relative selon O_x en fonction des températures de l'eau

4.7.1. Hygrométrie dans le canal cathode

La figure 4.30 présente le profil de l'humidité relative selon O_x dans le canal cathodique en fonction de la température d'eau. Ces profils sont obtenus pour une densité de courant de $0,2 A.cm^{-2}$ et une hygrométrie d'entrée d'air de 0%. On remarque que le profil est linéaire.

Lorsque l'humidité relative atteint les 100%, le profil devient horizontal (non représenté sur la figure). Toutes les courbes donnant le profil de l'humidité relative vont tendre vers cette asymptote horizontale qui représente la valeur de la saturation en eau de la cellule. La limite de la saturation est aussi la zone à partir de laquelle peuvent intervenir les phénomènes de noyage. Le tableau 4.18 donne l'expression mathématique de l'hygrométrie selon O,x pour différentes températures d'eau et densités de courant..

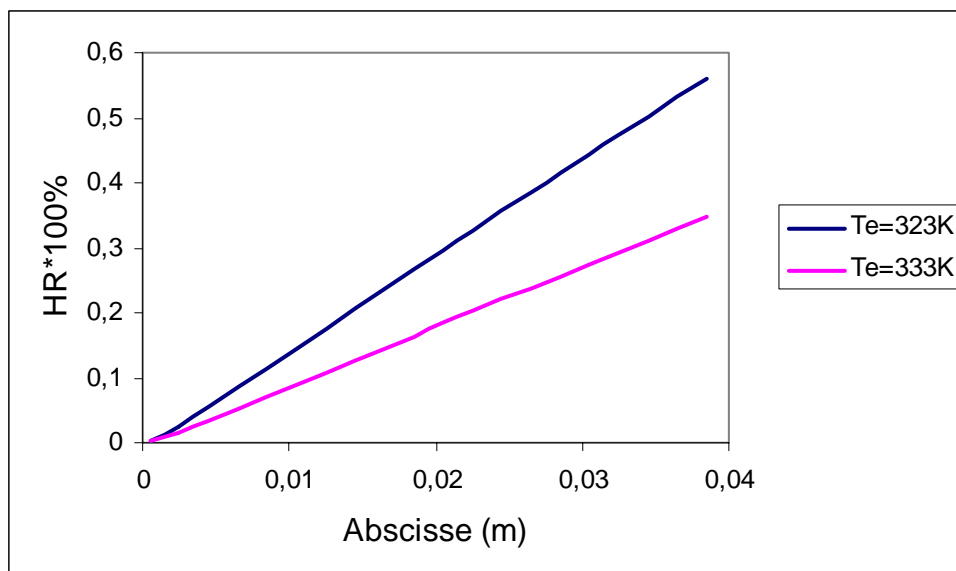


Figure 4.30 : Humidité relative selon O,x dans le canal cathodique pour différentes températures de l'eau. $i = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ et $\varphi = 0 \%$

La figure 4.31 présente le champ des humidités relatives dans le canal cathodique. Dans ce cas précis, avec une hygrométrie d'entrée de l'air à 0 %, on atteint la saturation au 2/3 du canal à la densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$.

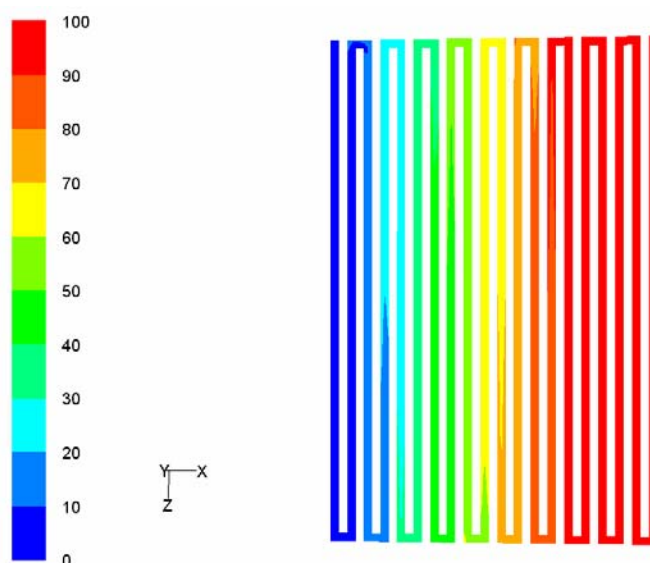


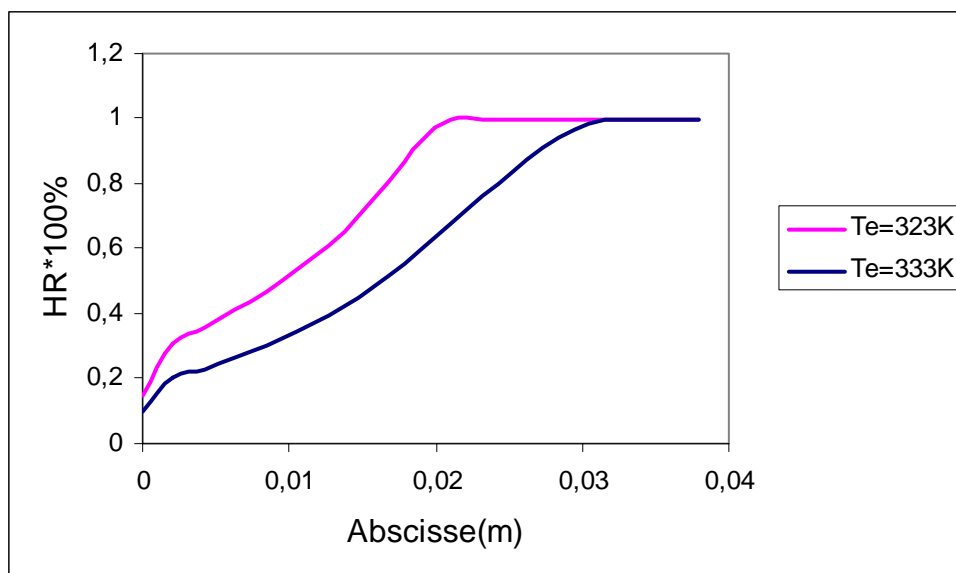
Figure 4.31 : Champ d'humidité relative dans le canal cathodique. $i = 0,8 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0 \%$

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$\varphi(x) = (ax+b).100 \text{ (\%)}$					
	$T_e = 323K$			$T_e = 333K$		
	abscisse	a	b	abscisse	a	b
0,2	0-0,04	14,87	-0,0098	0-0,04	9,21	-0,0063
0,4	0-0,034	27,94	-0,005	0-0,04	17,78	-0,0093
	0,034-0,04	0	1			
0,6	0-0,022	42,66	-0,0254	0-0,04	25,75	-0,0094
	0,022-0,04	0	1			
0,8	0-0,018	55,83	-0,033	0-0,028	33,98	-0,0162
	0,018-0,04	0	1	0,028-0,04	0	1

 Tableau 4.18 : Humidité relative dans le canal cathodique pour différents i

4.7.2. Hygrométries dans la zone active cathodique

La figure 4.32 présente les profils de l'humidité relative dans la zone active cathodique pour une densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ et une hygrométrie d'entrée de l'air de 0 %.


 Figure 4.32 : Profil de l'humidité relative dans la zone active cathodique pour différentes températures de l'eau. $i = 0,8 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$\varphi(x) = (ax^2+bx+c)x100 \text{ (\%)}$							
	$T_e = 323K$				$T_e = 333K$			
	Abscisses	a	b	c	abscisses	a	b	c
0,2	0-0,04	14,47	14,93	0,05	0-0,04	9,51	9,3	0,04
0,4	0-0,033	252,81	20,55	0,12	0-0,04	18,04	16,74	0,06
	0,033-0,04	0	0	1				
0,6	0-0,021	503,84	22,97	0,17	0-0,02	208,86	16,52	0,11
	0,021-0,04	0	0	1	0,02-0,04	-868,9	72,21	-0,57
0,8	0-0,021	505,78	27,58	0,20	0-0,029	423,19	16,52	0,13
	0,021-0,04	0	0	1	0,029-0,04	0	0	1

 Tableau 4.19 : $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique pour différentes températures d'eau.

4.8. Profil de l'humidité relative en fonction des densités de courant

4.8.1. Hygrométrie dans le canal cathode

La figure 4.33 présente les profils de l'humidité relative selon O,x dans le canal cathodique en fonction des densités de courant. Ces profils de type linéaire en-dessous du palier de saturation sont obtenus pour une hygrométrie d'entrée de l'air de 40% et une température d'eau de 333 K. Les coefficients à partir desquels les expressions mathématiques des profils de l'humidité relative dans le canal sont obtenues pour une densité de courant donnée sont rapportés dans le tableau 4.20.

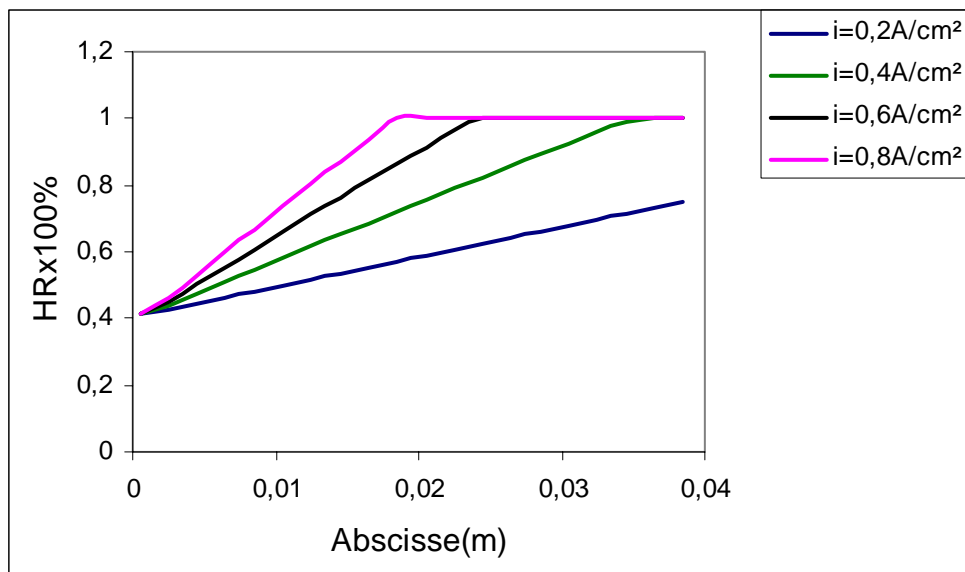


Figure 4.33 : Humidité relative selon O,x dans le canal cathodique pour différentes densités de courant. $T_e = 333\text{ K}$, $\varphi = 40\%$

$i\text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$\varphi(x)=(ax+b).100\text{ (\%)}$		
	Abscisses	a	b
0,2	0-0,04	8,89	0,4067
0,4	0-0,036	17,24	0,4003
	0,036-0,04	0	1
0,6	0-0,022	25,45	0,3922
	0,022-0,04	0	1
0,8	0-0,016	33,24	0,3854
	0,016-0,04	0	1

Tableau 4.20 : $\varphi(x)$ dans le canal cathodique pour différentes densités de courant.

4.8.2. Hygrométries relatives dans la zone active cathodique

Les figures 4.34 présente l'humidité relative dans la zone active cathodique pour différentes densités de courant. Ces profils sont donnés par les expressions mathématiques dont les coefficients sont rapportés dans le tableau 4.21. Ils sont obtenus pour une température d'eau de 333 K et une hygrométrie d'entrée de l'air de 40 %.

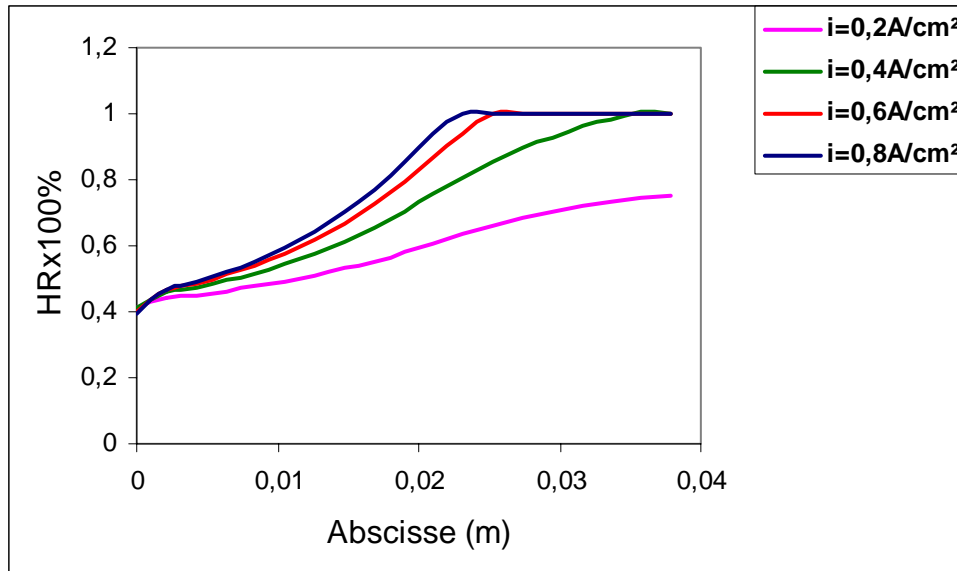


Figure 4.34 : $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique pour différentes densités de courant.
 $T_e = 333 \text{ K}$, $\varphi = 40 \%$

La figure 4.35 présente le champ des humidités relatives dans la zone active cathodique pour différentes densités de courant et pour une température de l'eau de 333 K. On observe bien l'existence de la zone mixte dès l'abscisse 0,02 m et à partir de l'abscisse 0,03 m il y a saturation complète.

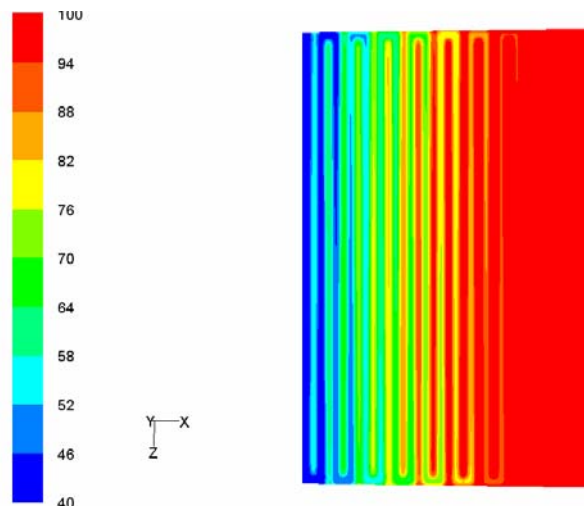


Figure 4.35 : $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique : $T_e = 333 \text{ K}$, $\varphi = 40 \%$, $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$\varphi(x)=(ax^2+bx+c)x100 \text{ (\%)}$					
	Abscisse de 0-0,02			Abscisse de 0,02-0,04		
	a	b	c	a	b	c
0,2	153,28	5,26	0,42	-308,39	26,96	0,1755
0,4	310,64	8,53	0,43	-599,53	51,076	-0,0549
0,6	470,87	10,12	0,42	0	0,924	-0,0003
0,8	721,65	8,94	0,42	0	0	1

Tableau 4.21 : $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant.

La figure 4.36 présente le champ d'humidité relative dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse et de i à la température de l'eau de 333 K.

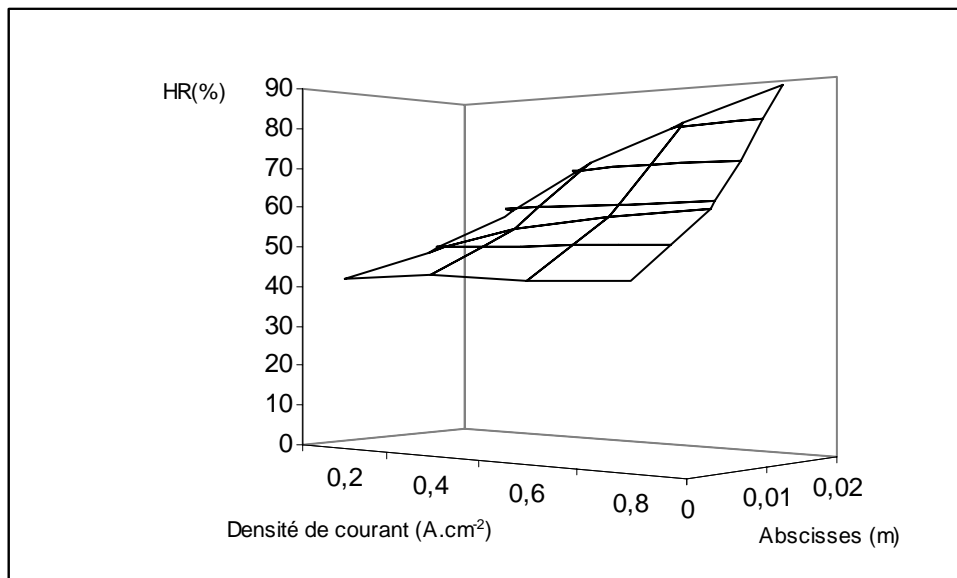


Figure 4.36 : $\varphi(x)$ dans la zone active en fonction de i . $T_{eau} = 333 \text{ K}$. Abscisse entre 0 et 0,02 m

La figure 4.37 présente le champ de l'humidité relative dans la zone active cathodique pour différentes densités de courant et entre l'abscisse 0,02 m et 0,04 m.

4.9. Humidité relative selon O,x en fonction des hygrométries d'entrée

4.9.1. $\varphi(x)$ dans le canal cathode

La figure 4.38 donne le profil des humidités relatives dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. Ce sont des profils linéaires en-dessous de la saturation obtenus pour une densité de courant de 0,6 A.cm⁻² et une température d'eau de 333K.

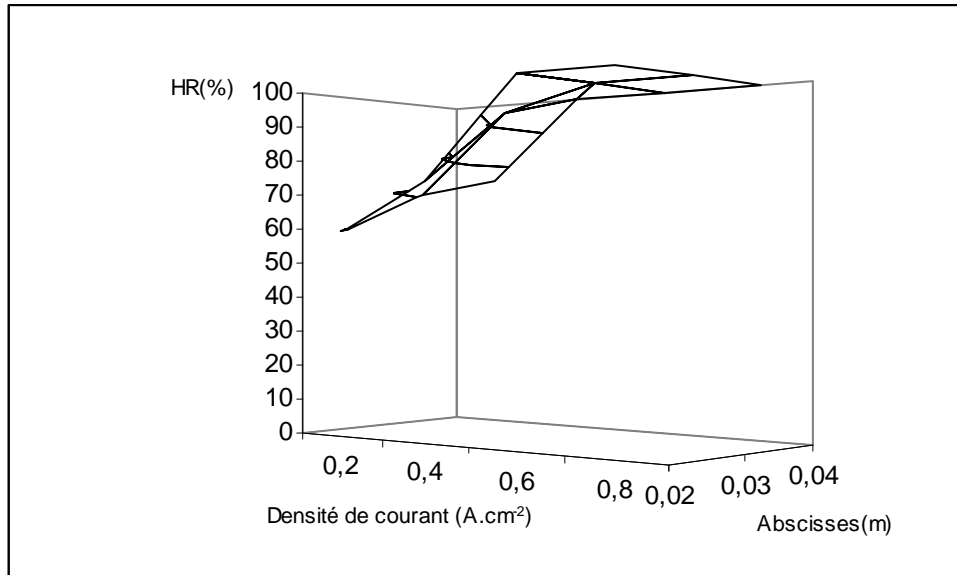


Figure 4.37 : $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse en fonction de i , $T_{eau} = 333\text{ K}$. Abscisse entre 0,02 m et 0,04 m

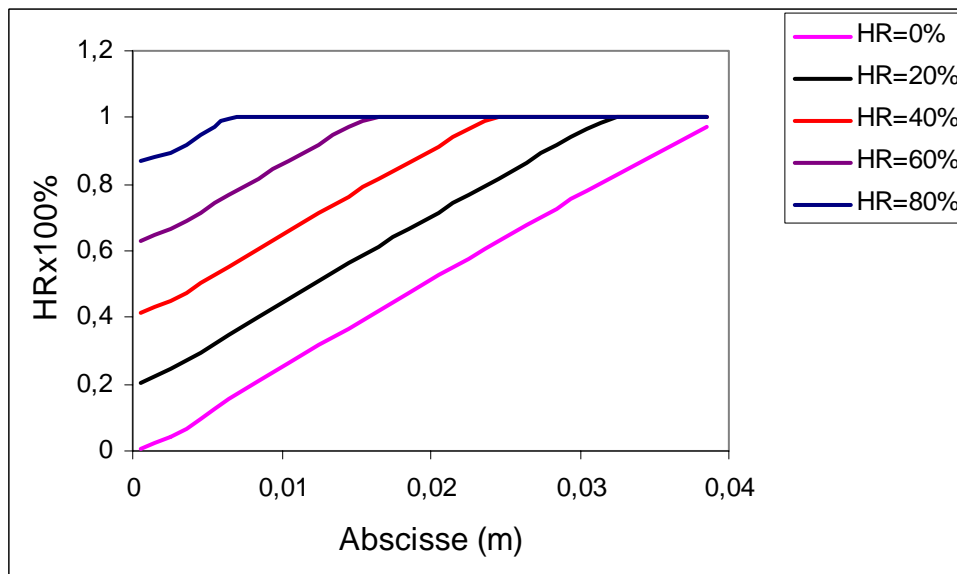


Figure 4.38 : $\varphi(x)$ dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée. $i=0,6\text{ A.cm}^{-2}$; $T_e = 333\text{ K}$

Les expressions mathématiques des profils des humidités relatives dans le canal sont rapportées dans le tableau 4.22.

φ (%)	$\varphi(x)=(ax^2+bx+c)x100$ (%)			
	Abscisses	a	b	c
0	0-0,04	0	25,75	-0,0094
20	0-0,03	0	25,68	0,19
	0,03-0,04	0	0	1
40	0-0,022	0	25,46	0,39
	0,022-0,04	0	0	1
60	0-0,014	0	24,79	0,61
	0,014-0,04	0	0	1
80	0-0,006	1437,4	11,61	0,86
	0,006-0,04	0	0	1

Tableau 4.22 : $\varphi(x)$ dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée

4.9.2. Humidités relatives dans la zone active cathodique

La figure 4.39 présente les profils des humidités relatives dans la zone active cathodique pour plusieurs hygrométries d'entrée de l'air. Ils sont obtenus pour une densité de courant de 0,6 A.cm⁻² et une température d'eau de 333K.

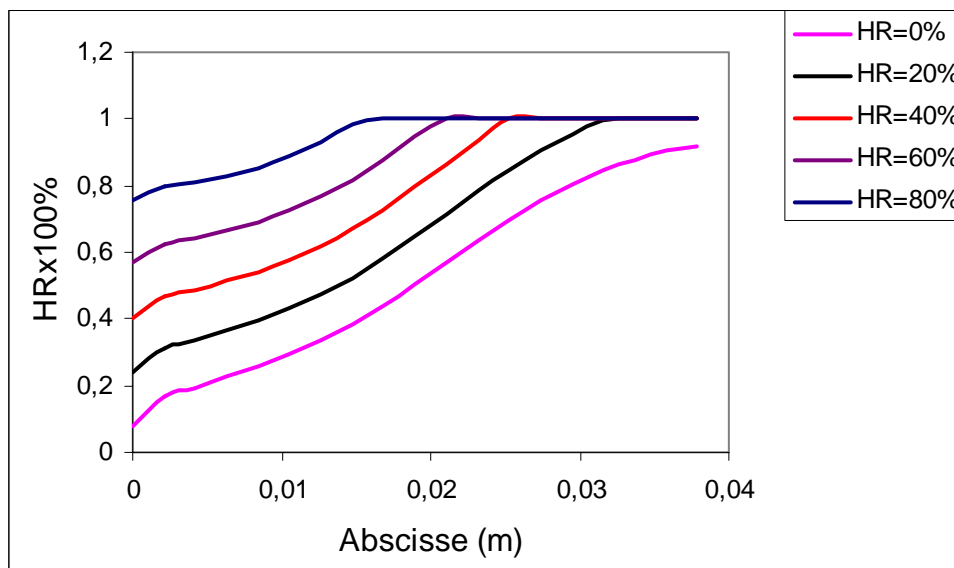


Figure 4.39 : $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique en fonction de l'abscisse pour différentes hygrométries d'air en entrée. $i = 0,6$ A.cm⁻²; $T_e = 333$ K

φ (%)	$\varphi(x)=(ax^2+bx+c)x100$ (%)			
	Abscisse	a	b	c
0	0-0,018	208,86	16,26	0,11
	0,018-0,04	-868,98	72,22	-0,57
20	0-0,018	335,93	13,28	0,26
	0,018-0,03	-778,15	67,65	-0,37
	0,03-0,04	0	0	1
40	0-0,018	470,87	10,12	0,42
	0,018-0,023	0	0,92	-0,0003
	0,023-0,04	0	0	1
60	0-0,018	608,01	6,91	0,59
	0,018-0,04	0	0	1
80	0-0,014	517,52	6,51	0,77
	0,014-0,04	0	0	1

Tableau 4.23. $\varphi(x)$ dans la zone active cathodique pour différentes hygrométries d'entrée.

4.10. Profils des débits molaires des espèces dans les canaux gazeux

4.10.1. Débits molaires des espèces dans les canaux d'alimentation de la pile

La figure 4.40 présente les profils des débits molaires des gaz hors vapeur d'eau en fonction de l'abscisse pour différentes températures de l'eau. Ces profils ont été obtenus pour une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ et une hygrométrie d'entrée de l'air de 60 %. On remarque que les profils sont tous linéaires. Le débit molaire de l'hydrogène diminue plus rapidement que celui de l'oxygène et de l'azote. Les différentes expressions mathématiques des débits molaires des gaz dans les canaux sont synthétisées dans le tableau 4.24.

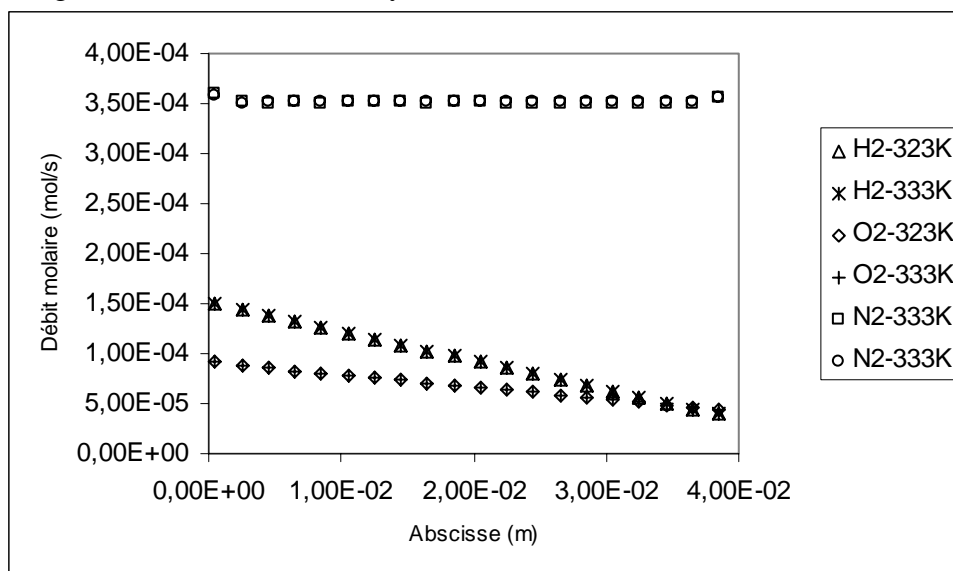


Figure 4.40 : Profil des débits molaires des gaz selon O,x pour différentes températures d'eau. $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 60\%$.

Nous présentons dans la série de figure 4.41 les débits molaires des gaz dans les canaux. Ces profils sont donnés pour des températures d'entrée des gaz égales à 323 K et 333 K

correspondant à la température de régulation. La densité de courant est de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ et l'hygrométrie d'entrée de l'air de 0%.

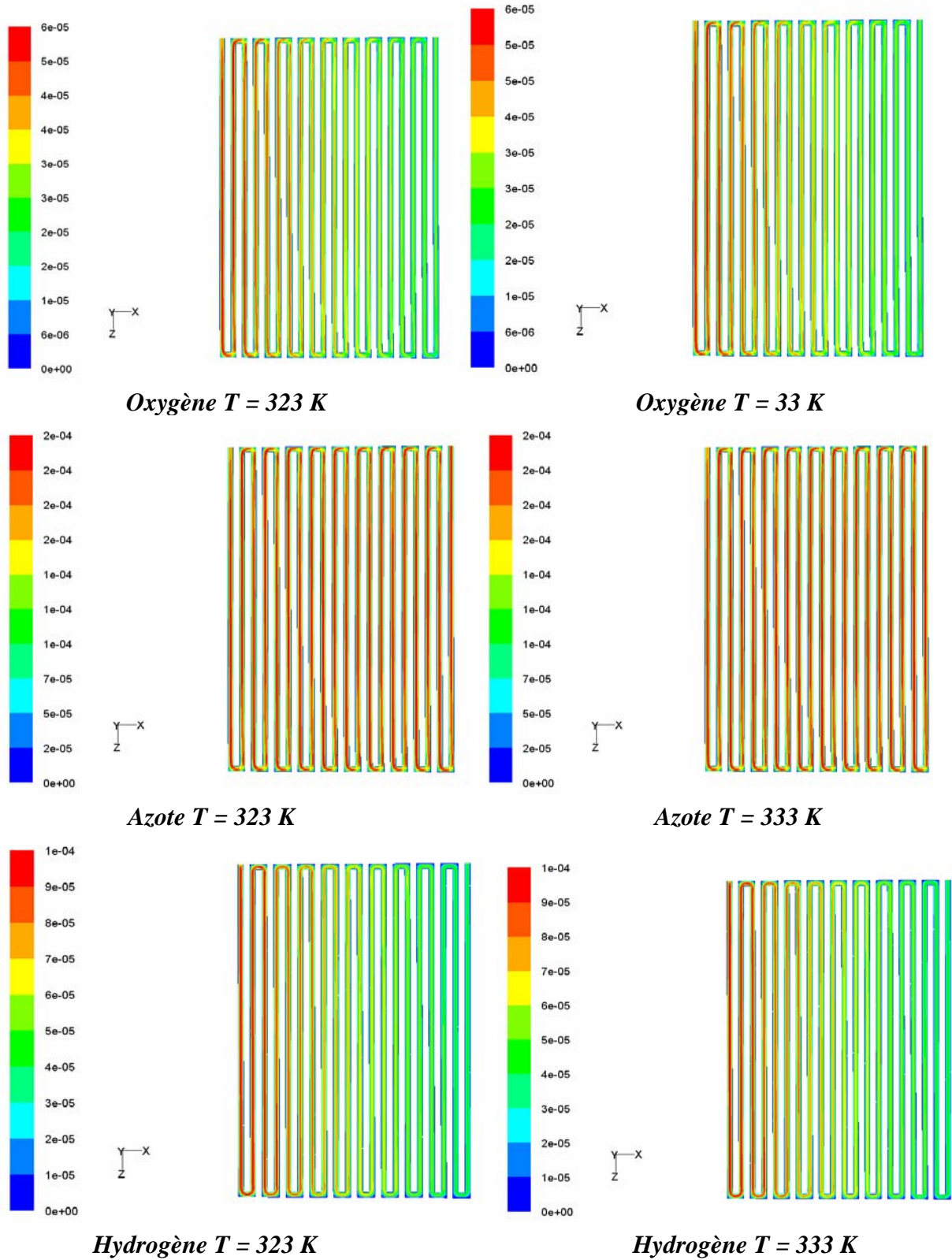


Figure 4.41 : Evolution des débits molaires des gaz hors vapeur d'eau dans les canaux, $\varphi = 0 \%$, $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

Gaz	$D_m(x)=ax^2+bx+c \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$					
	$T_e=323\text{K}$			$T_e=333\text{K}$		
	a	b	c	A	b	c
H ₂	0	-0,0029	0,0002	0	-0,0029	0,0002
O ₂	0	-0,0012	9.10^{-5}	0	-0,0012	9.10^{-5}
N ₂	0,012	-0,0005	0,0004	0,01	-0,0004	0,0004

Tableau 4.24 : Expressions mathématiques des débits molaires des gaz hors vapeur d'eau dans les canaux.

La figure 4.42 donne les profils des débits molaires de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes température d'eau. Ces profils sont donnés pour une hygrométrie d'entrée de 60 % et une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$. Quelle que soit la température de l'eau, on remarque que le profil de débit molaire de la vapeur d'eau est le même et linéaire. Les coefficients donnant les expressions mathématiques de la variation des débits molaires de la vapeur d'eau sont présentés dans le tableau 4.25.

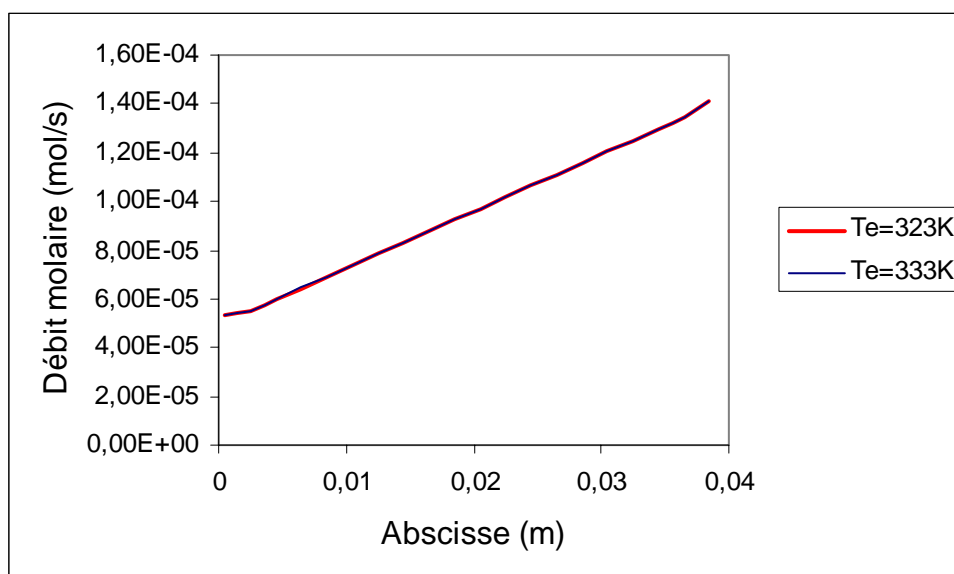


Figure 4.42 : Profils des débits molaires de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes températures d'eau. $\varphi = 60 \%$, $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

Gaz	$D_m(x)=ax^2+bx+c \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$			
	$T_e=323\text{K}$		$T_e=333\text{K}$	
	a	b	a	b
H ₂ O _v	0,0023	5.10^{-5}	0,0023	5.10^{-5}

Tableau 4.25 : Expressions mathématiques des débits molaires de la vapeur d'eau dans le canal pour différentes températures d'eau.

4.10.2. Débits molaires selon O₂ pour les espèces en fonction de i .

Dans la figure 4.43 nous donnons les profils des débits molaires de l'hydrogène pour différentes densités de courant. Ce profil est celui obtenu pour une hygrométrie d'entrée de 0% et une température d'eau de 333 K. On remarque une importante variation des débits

molaires de l'hydrogène par rapport à ceux de l'oxygène et de l'azote lorsque la densité de courant augmente. Il y a une chute brusque du débit molaire de l'hydrogène dans le canal sortie à la densité de courant de $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ en raison de la consommation importante d'hydrogène à forte densité de courant.

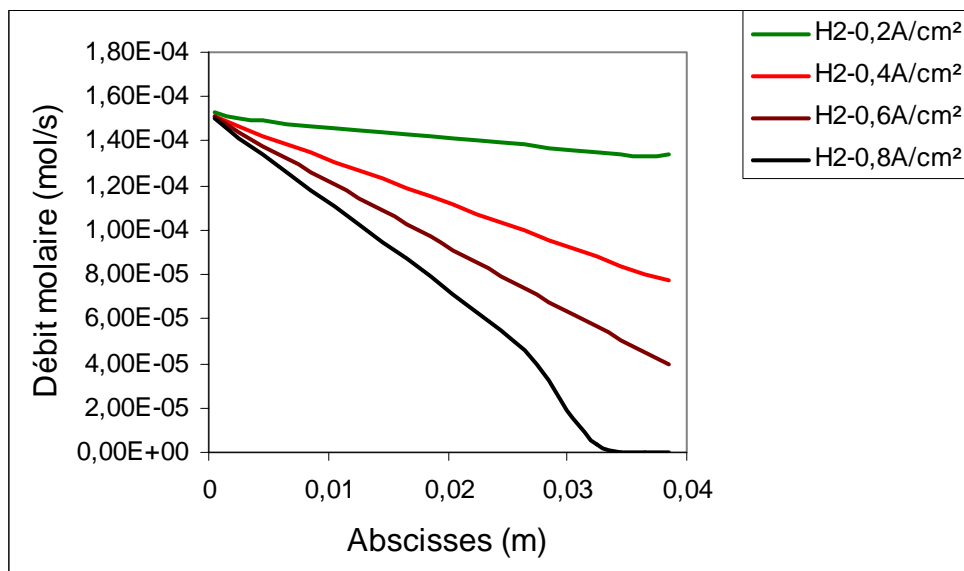


Figure 4.43 : Débit molaire de l'hydrogène dans les canaux anodiques pour différentes densités de courant. $T_e = 333K$

La figure 4.44 présente le profil des débits molaire des gaz cathodiques en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant. Ces profils sont obtenus pour une hygrométrie d'entrée de 40 % et une température d'eau de 333 K. Le débit molaire de l'azote reste toujours le même quelle que soit la densité de courant employée. La pente du débit molaire de l'oxygène augmente avec la densité de courant. Les expressions mathématiques qui donnent les différents profils des débits molaires sont rapportées dans le tableau 4.26.

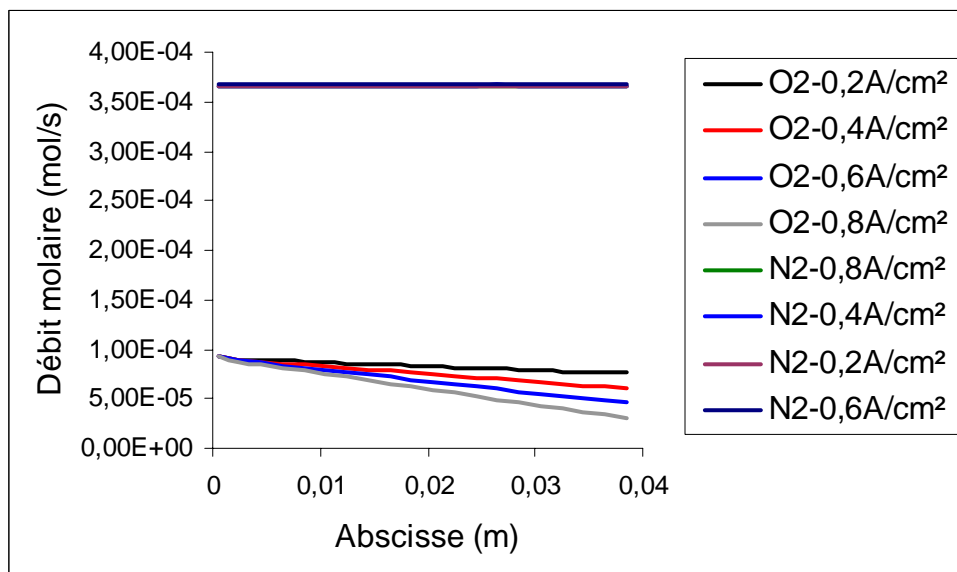


Figure 4.44 : Profils des débits molaires des gaz cathodiques pour différentes densités de courant. $\phi=40\%$, $T_e=333K$

i (A.cm ⁻²)	$D_m(i,x)=(0,02i)x+9.10^{-5}$ (mol.s ⁻¹)						
	H ₂		O ₂		N ₂		
	b	c	b	c	A	b	c
0,2	-0,0005	0,0002	-0,0004	9.10^{-5}	0,0124	-0,0005	0,0004
0,4	-0,0019	0,0002	-0,0008	9.10^{-5}	0,0118	-0,0005	0,0004
0,6	-0,0029	0,0002	-0,0012	9.10^{-5}	0,0121	-0,0005	0,0004
0,8	-0,0043	0,0002	-0,0016	9.10^{-5}	0,0123	-0,0005	0,0004

Tableau 4.26 : Expressions mathématiques des débits molaires des gaz selon l'axe O,x hors vapeur d'eau pour différentes densités de courant.

La figure 4.45 montre le profil de débit molaire de l'hydrogène dans le canal anodique pour différentes densités de courant et pour une température d'eau égale à 333 K. On observe la tendance à la baisse du débit molaire de l'hydrogène et cette baisse est encore plus accentuée entre la densité de courant de 0,6 et 0,8 A.cm⁻² marquée par une activité de dissociation plus importante du gaz dans la zone active. La diminution du débit molaire est toujours plus importante vers la sortie du canal et on remarque cette tendance entre l'abscisse 0,02 m et 0,04 m.

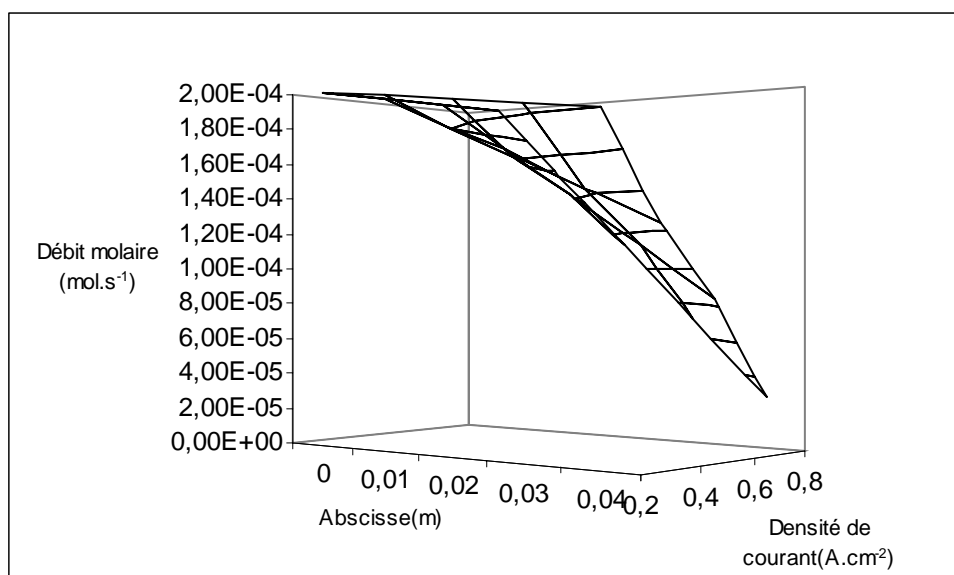


Figure 4.45 : Champ des débits molaires de l'hydrogène dans le canal anodique selon O,x pour différentes densité de courant.

La figure 4.46 présente le débit molaire de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes densités de courant. La décroissance du débit molaire de l'oxygène se vérifie en fonction de l'abscisse lorsque la densité de courant augmente. Cette décroissance est encore plus accentuée pour des densités de courant plus élevées, confirmant l'activité de réaction plus importante dans la zone active cathodique de la cellule.

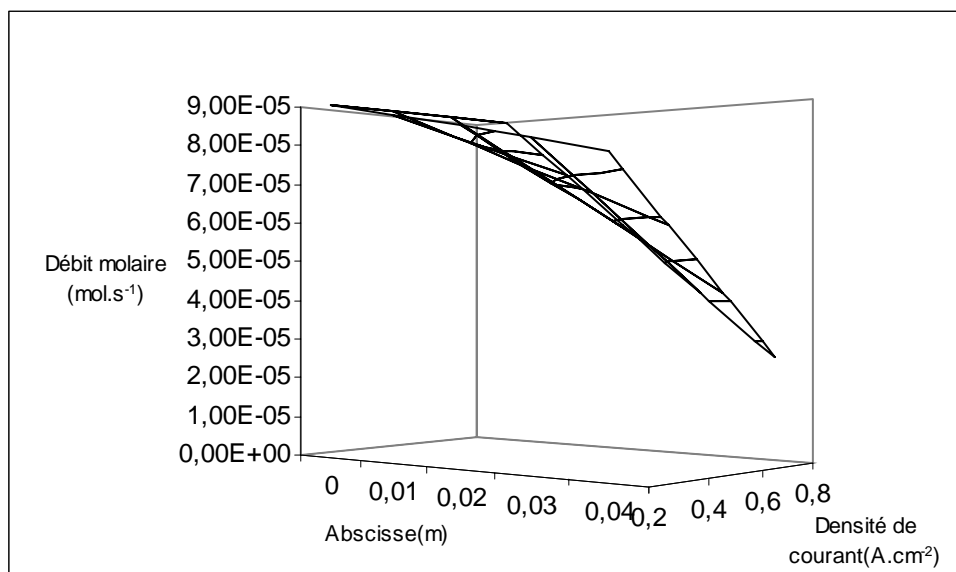


Figure 4.46 : Champ des débits molaires de l'oxygène dans le canal cathodique selon O,x pour différentes densités de courant.

La figure 4.47 donne le profil du débit molaire de l'azote dans le canal cathodique en fonction de i . La diminution du débit molaire de l'azote est une réponse à la diminution du débit molaire total du mélange suite à la réaction de consommation de l'oxygène à la cathode.

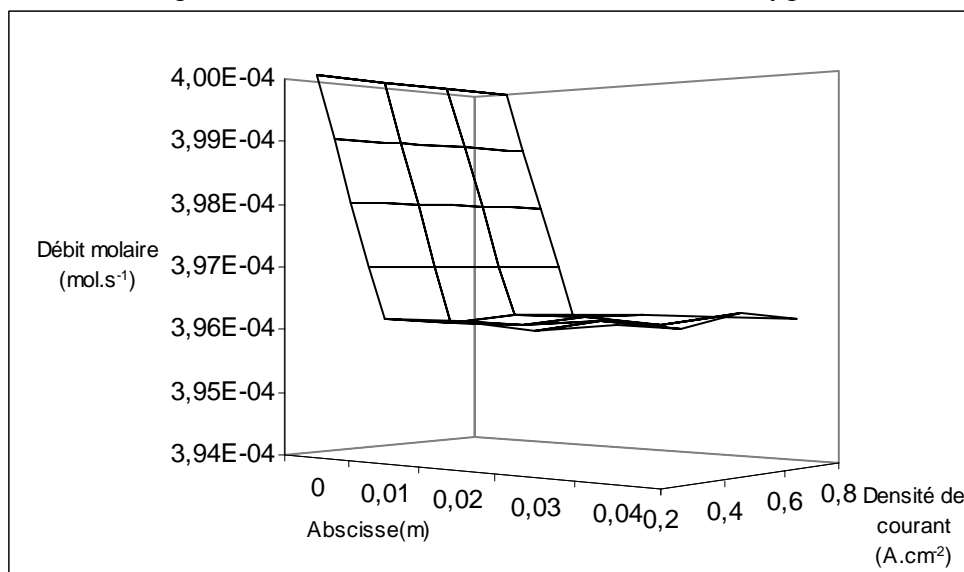


Figure 4.47 : Champ des débits molaires de l'azote dans le canal cathodique pour différentes densités de courant.

La figure 4.48 donne les profils des débits molaires de la vapeur d'eau en fonction de l'abscisse et pour différentes densités de courant. Ce sont des profils linéaires obtenus pour une température d'eau de 333 K et une hygrométrie d'entrée de 40 %.

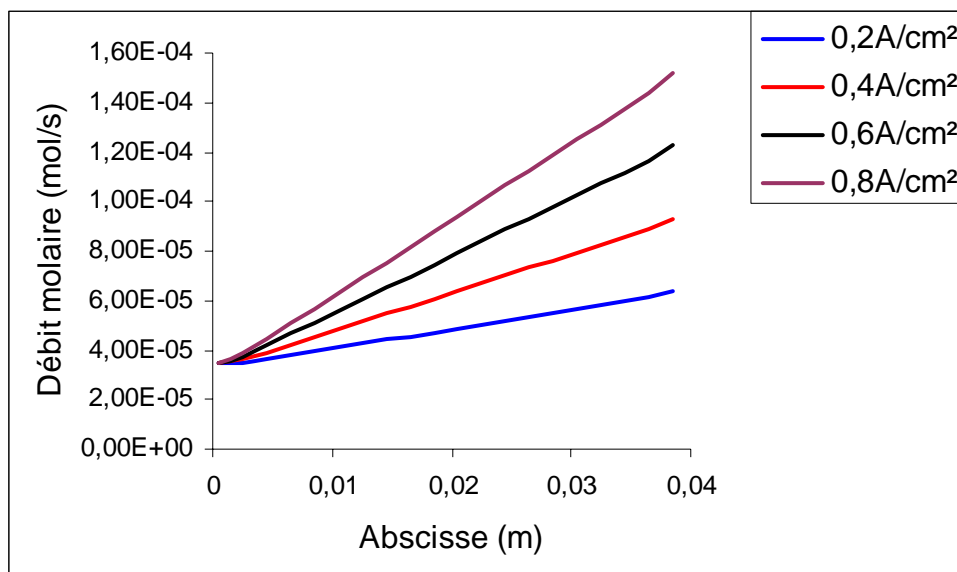


Figure 4.48 : Profil des débits molaires vapeur d'eau pour différentes densités de courant.
 $T_e = 333 \text{ K}$, $\varphi = 40\%$.

$i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	$D_m(i,x)=(0,0039i)x+3.10^{-5} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$	
	a	b
0,2	0,0008	3.10^{-5}
0,4	0,0015	3.10^{-5}
0,6	0,0023	3.10^{-5}
0,8	0,0031	3.10^{-5}

Tableau 4.27 : $D_{mH_2O}(x)$ dans le canal cathodique pour différentes densités de courant.

La figure 4.49 montre le profil de débit molaire de la vapeur d'eau dans les canaux cathodiques pour différentes densités de courant. On observe une croissance rapide entre l'abscisse 0,02 m et 0,04 m et pour des densités de courant comprises entre 0,6 et 0,8 A.cm^{-2} . Ce qui confirme une fois de plus la production d'eau importante à des densités de courant élevées et la saturation dans les canaux proches de la sortie.

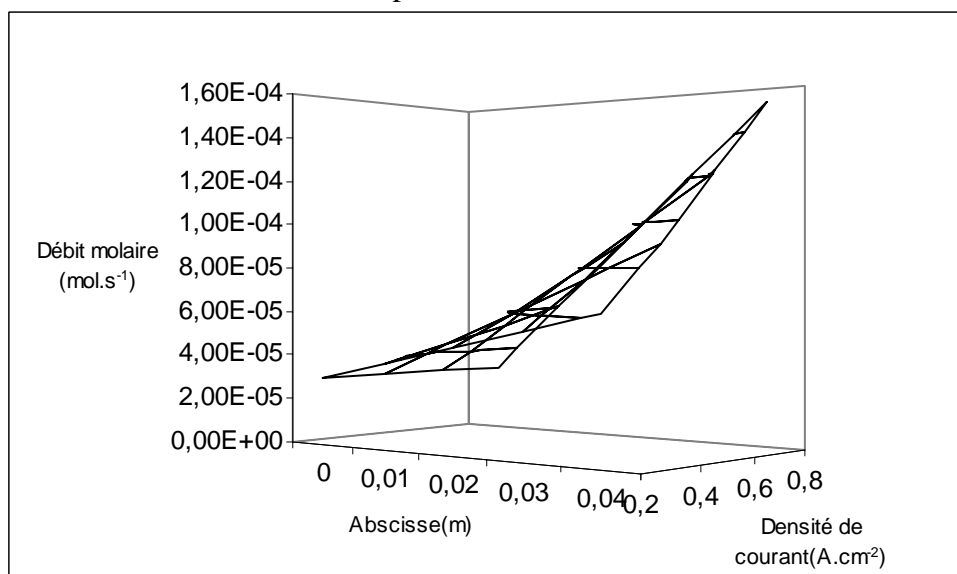


Figure 4.49 : $D_{m,H_2O}(x)$ dans le canal cathodique pour différentes densités de courant.

4.11. Débits molaires des espèces dans les canaux en fonction de l'hygrométrie d'entrée.

La figure 4.50 donne les débits molaires des gaz cathodiques en fonction de l'abscisse pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. Ce sont des profils linéaires obtenus pour une température d'eau de 323K et une densité de courant de 0,4 A.cm⁻². On remarque que pour l'oxygène, quelle que soit l'hygrométrie d'entrée de l'air, les profils des débits molaires ne varient pas. Les coefficients à partir desquels on obtient les expressions mathématiques donnant les différents profils des débits molaires des gaz dans le canal pour plusieurs hygrométries d'entrée de l'air sont donnés dans le tableau 4.28.

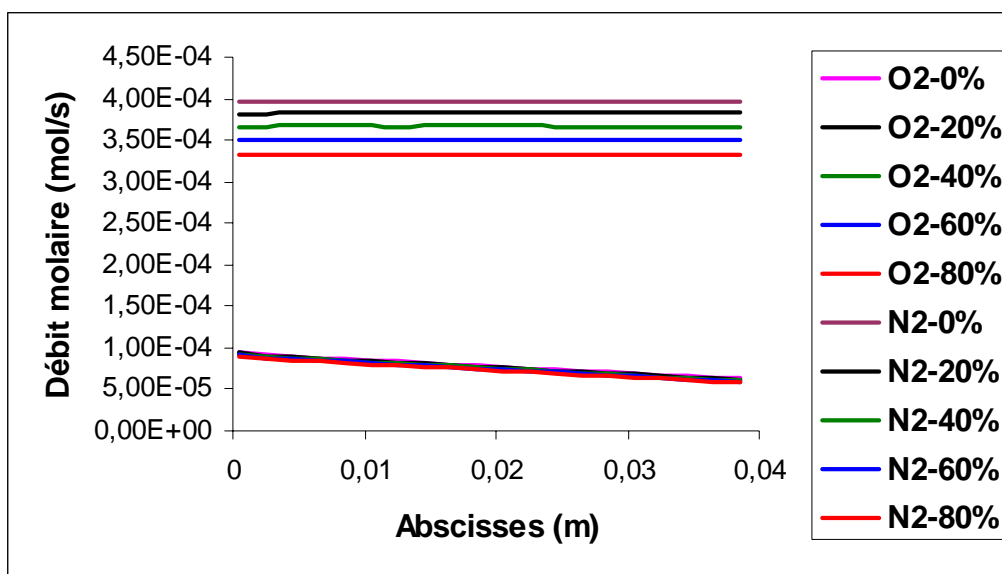


Figure 4.50 : Profils des débits molaires des gaz cathodiques pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. $T_e = 323K$, $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$

φ (%)	$D_{mO_2}(\varphi, x) = -0,0008x + 9.10^{-5} \varphi \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$						
	H ₂		O ₂		N ₂		
	b	c	b	c	a	b	c
0	-0,0019	0,0002	-0,0008	9.10^{-5}	0,0136	-0,0006	0,0004
20	-0,0019	0,0002	-0,0008	9.10^{-5}	0,0112	-0,0005	0,0004
40	-0,0019	0,0002	-0,0008	9.10^{-5}	0,0115	-0,0005	0,0004
60	-0,0019	0,0002	-0,0008	9.10^{-5}	0,0114	-0,0005	0,0004
80	-0,0019	0,0002	-0,0008	9.10^{-5}	0,0109	-0,0004	0,0003

Tableau 4.28 : Expressions mathématiques des débits molaires des gaz hors vapeur d'eau pour différentes hygrométries d'entrée de l'air.

La figure 4.51 donne le profil de débit molaire de l'hydrogène dans le canal anodique. Puisque c'est un gaz qui est considéré comme sec, il ne peut y avoir une quelconque influence de l'hygrométrie d'entrée des gaz cathodiques. On observe par conséquent que le débit molaire de l'hydrogène diminue simplement et linéairement dans le canal au fur et à mesure qu'il est consommé.

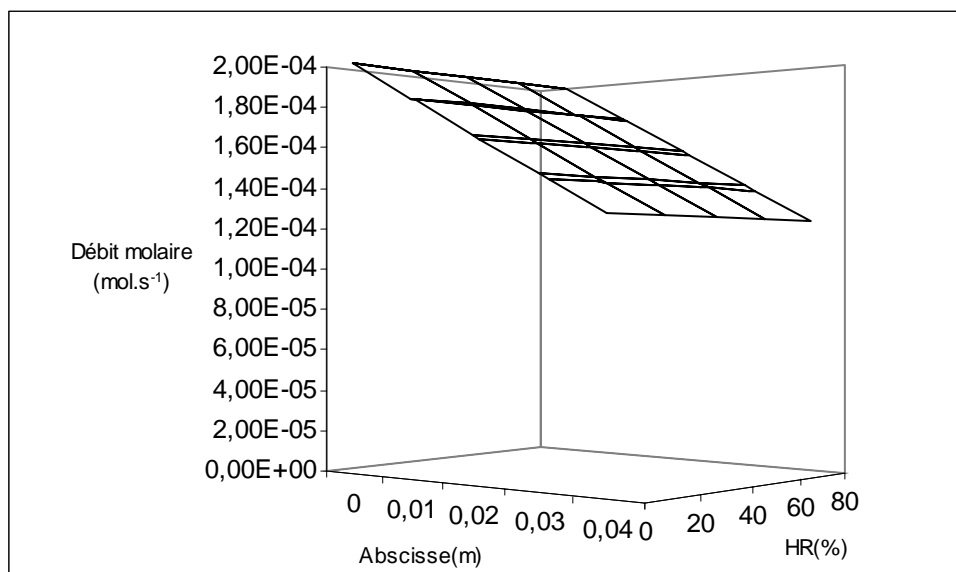


Figure 4.51 : Champ des débits molaires de l'hydrogène dans le canal anodique.

La figure 4.52 montre le profil de débit molaire de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. Quelle que soit la valeur de l'hygrométrie, elle n'a aucune influence sur la diminution du débit molaire de l'oxygène dans le canal. Cette diminution s'opère suite à la consommation du gaz lors de la réaction dans la zone active.

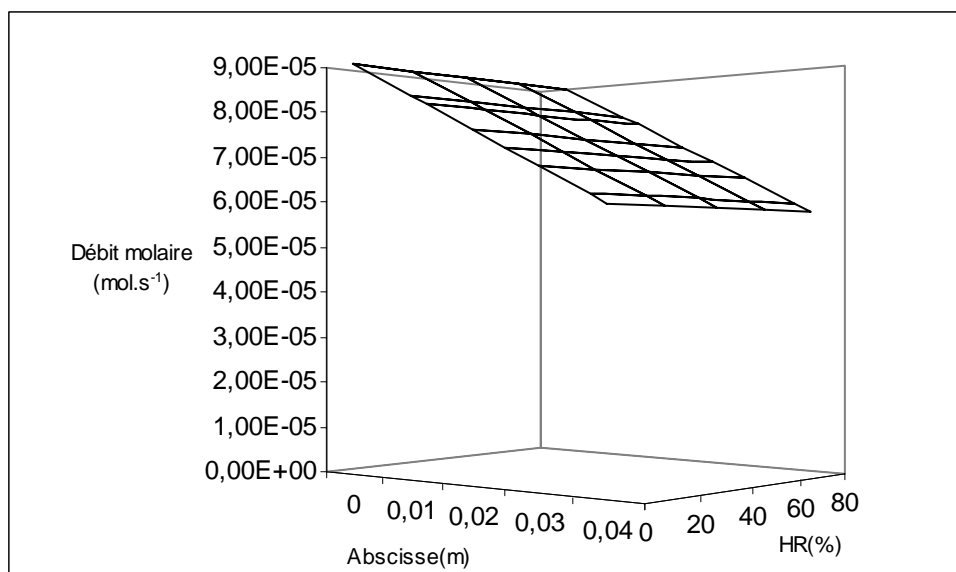


Figure 4.52 : Profil des débits molaires de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée.

La figure 4.53 montre le profil du débit molaire de l'azote dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. Pour des hygrométries d'entrée comprises entre 0 et 60 %, il n'y a pas une influence notable sur le débit molaire de l'azote. On observe par la suite une diminution du débit molaire de l'azote entre 60 % et 80 % d'hygrométrie en entrée probablement due à la diminution du nombre total de moles dans le mélange.

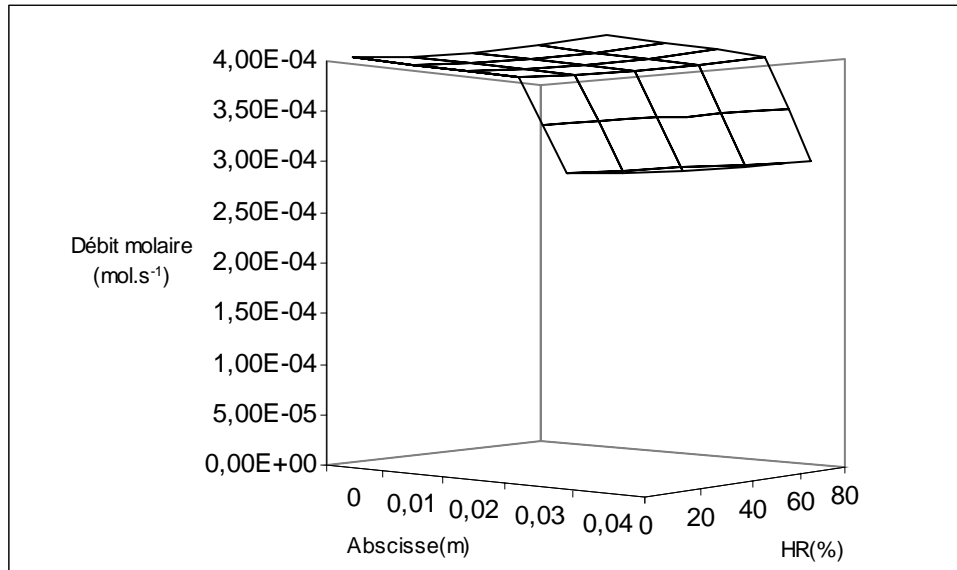


Figure 4.53 : Champ des débits molaires de l'azote dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée.

La figure 4.54 est une représentation des profils des débits molaires de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. Ces profils sont obtenus pour une température d'eau de 323K et une densité de courant de $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$.

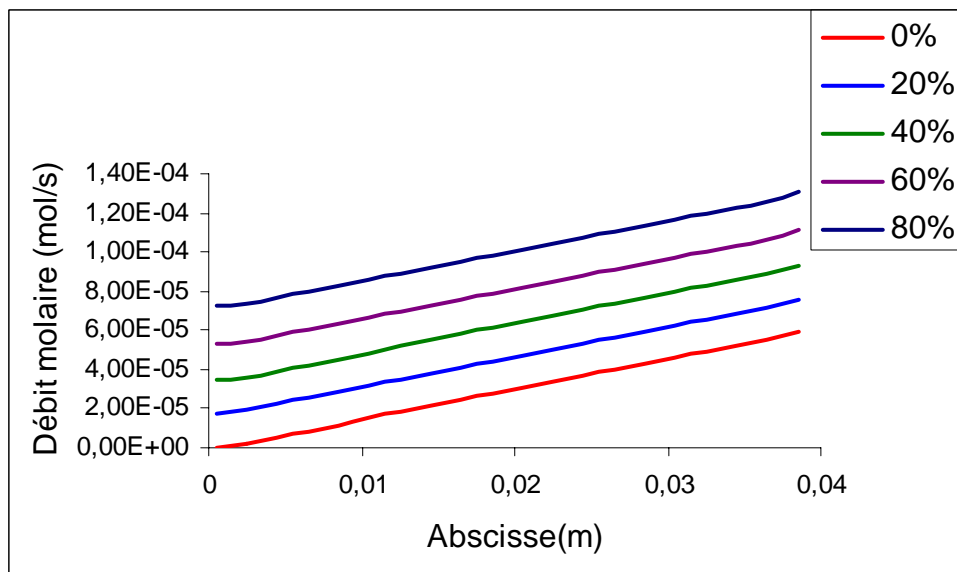


Figure 4.54 : Profils des débits molaires vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée. $T_e = 323\text{K}$, $i = 0,4 \text{ A.cm}^{-2}$

φ (%)	$D_m(\varphi, x) = 0,0015x + (9.10^{-7} \varphi - 6.10^{-7}) \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$	
	a	b
0	0,0015	-1.10^{-6}
20	0,0015	2.10^{-5}
40	0,0015	3.10^{-5}
60	0,0015	5.10^{-5}
80	0,0015	7.10^{-5}

Tableau 4.29 : Débit molaire de la vapeur d'eau dans le canal cathodique selon O, x pour différentes hygrométries d'entrée de l'air.

La figure 4.55 montre le profil de débit molaire de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée de l'air pour une température d'eau de 323K et une densité de courant de $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$. On observe une augmentation du débit molaire de la vapeur en fonction de l'abscisse.

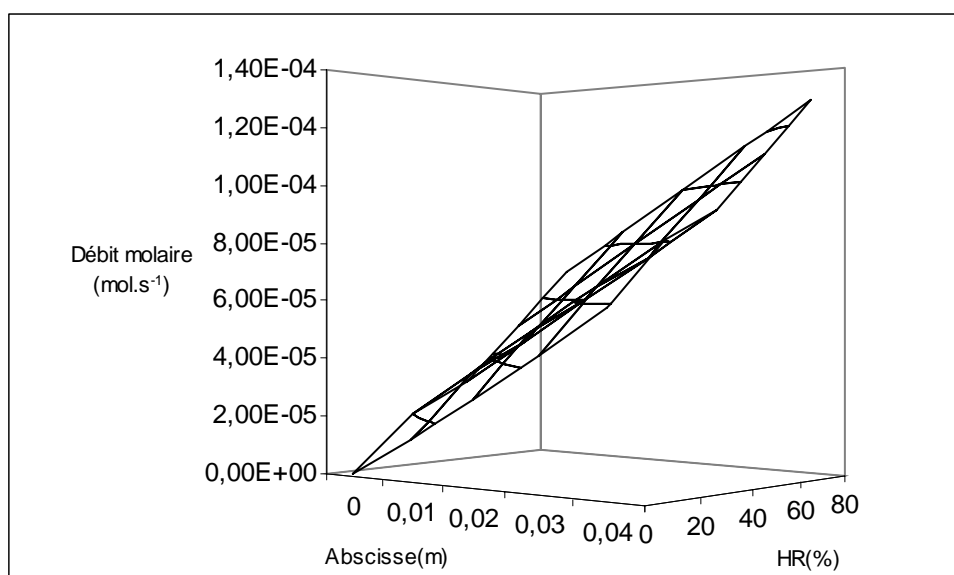


Figure 4.55 : Profil des débits molaires de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée.

4.12. Profil selon O, x des pressions partielles

4.12.1. Dans les canaux

La figure 4.56 donne les profils des pressions partielles des gaz cathodiques en fonction de l'abscisse pour différentes températures d'eau. Ces profils sont obtenus pour une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ et une hygrométrie d'entrée de l'air de 20%. On constate que les variations des pressions partielles des gaz sont linéaires dans les canaux. Quelle que soit la température de l'eau, la pression partielle présente le même profil linéaire pour chacun des constituants. Dans le tableau 4.30 on donne les coefficients des expressions mathématiques à partir desquelles des profils de pressions partielles des gaz dans les canaux sont obtenus.

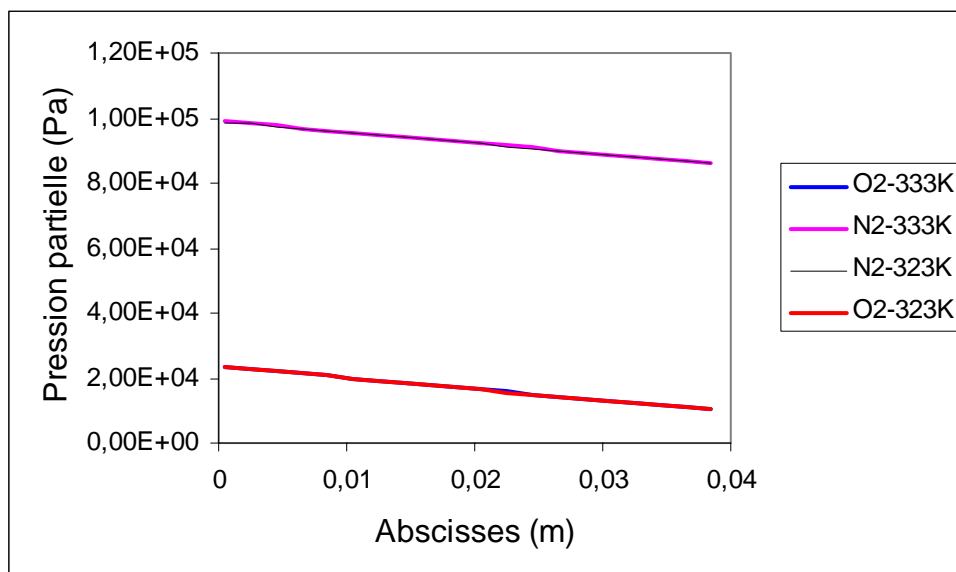


Figure 4.56 : Profils des pressions partielles des gaz cathodiques pour différentes températures de l'eau. $\phi = 20\%$, $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 4.57 présente les profils des pressions partielles de l'hydrogène dans le canal anodique. Ce profil est rapporté pour différentes températures de l'eau et une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$. On constate que le profil est le même quelle que soit la température de l'eau employée.

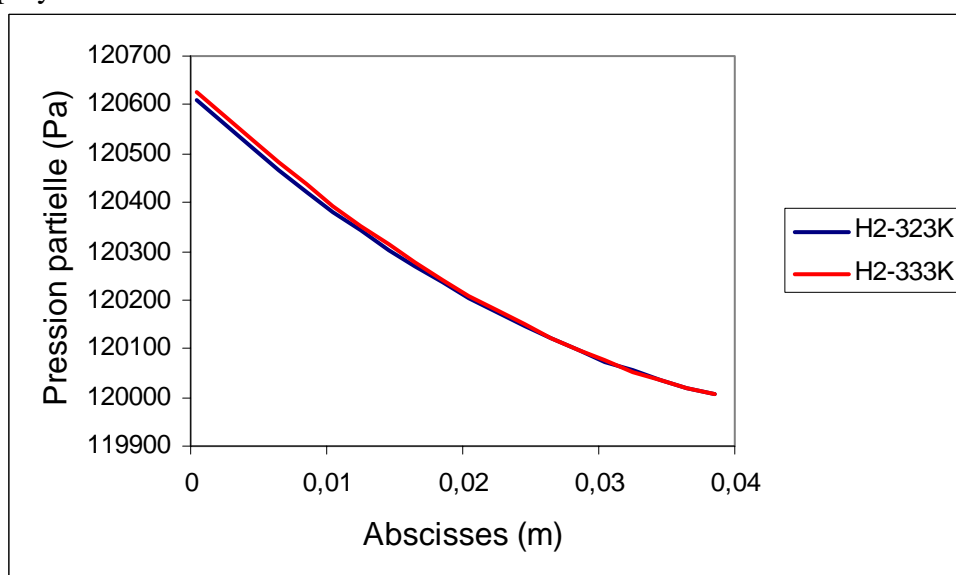


Figure 4.57 : Profils des pressions partielles d'hydrogène dans le canal anodique pour différentes températures de l'eau. $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 4.58 présente les profils de pressions partielles des différents gaz cathodiques dans les canaux au cours des simulations pour différentes températures de régulation. Ces profils ont été rapportés pour des densités de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et pour les deux températures d'eau choisies pour la simulation. L'hygrométrie d'entrée des gaz est de 0%.

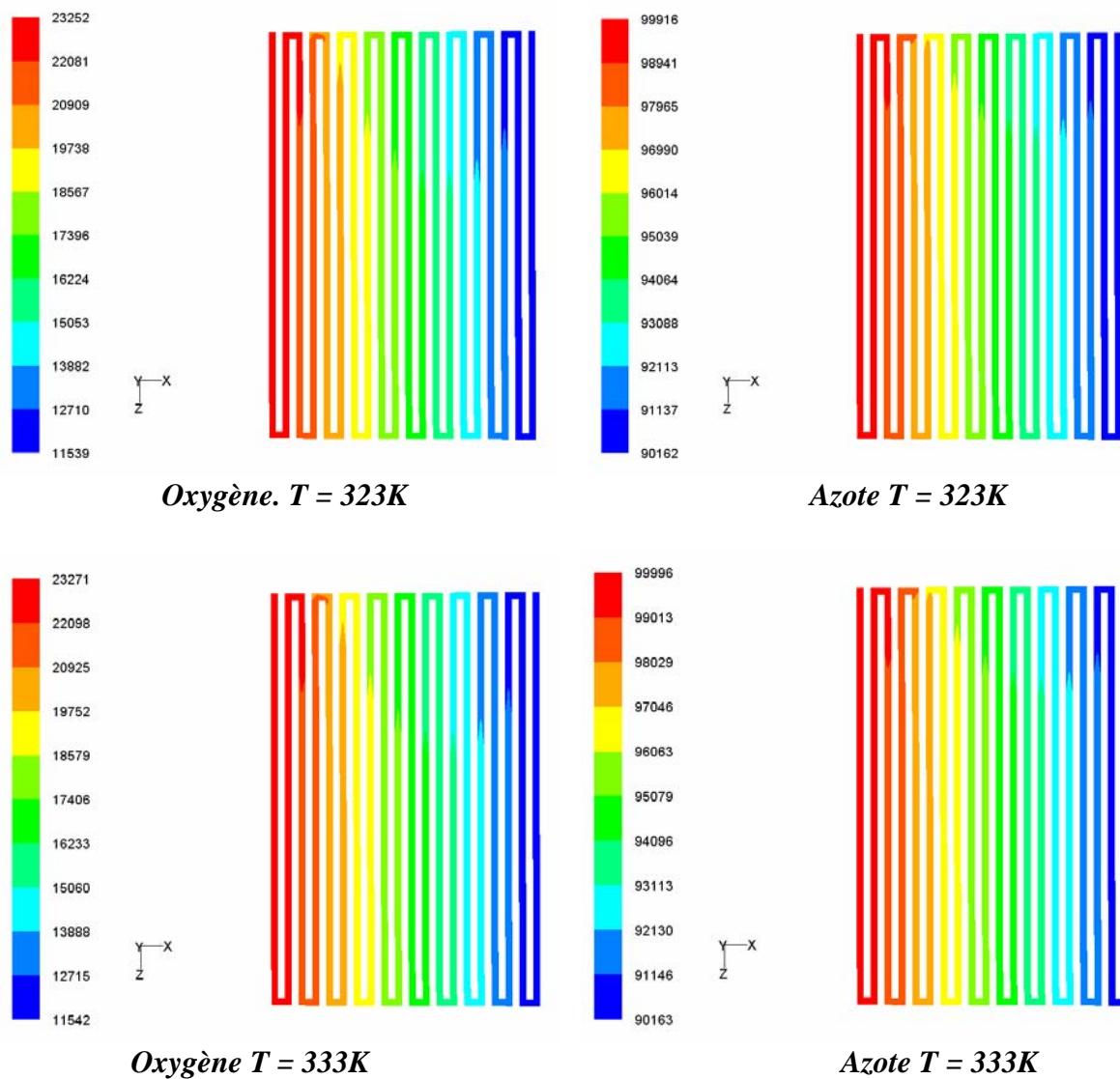


Figure 4.58 : Présentation des pressions partielles des gaz cathodiques.
 $i = 0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$.

Gaz	$P_i(x)=ax+b \text{ (Pa)}$			
	$T_e = 323K$		$T_e = 333K$	
	a	b	a	b
H ₂	-15849	120560	-16412	120578
O ₂	-348234	23648	-349308	23690
N ₂	-330793	98877	-335195	99049

Tableau 4.30 : Expressions mathématiques des pressions partielles des gaz hors vapeur d'eau pour différentes températures de l'eau.

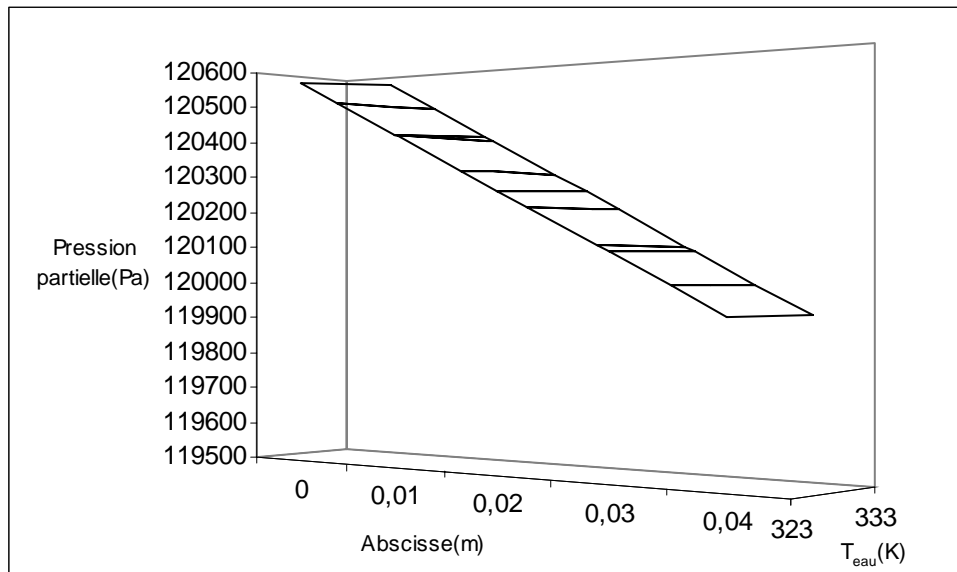


Figure 4.59 : Profil de pression partielle de l'hydrogène dans le canal anodique pour différentes température d'eau.

La figure 4.60 présente le profil de pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes températures d'eau. De la même façon que pour l'hydrogène, la pression partielle de l'oxygène décroît linéairement dans le canal. On constate aussi que la température de l'eau n'a pas d'influence sur la pression partielle de l'oxygène.

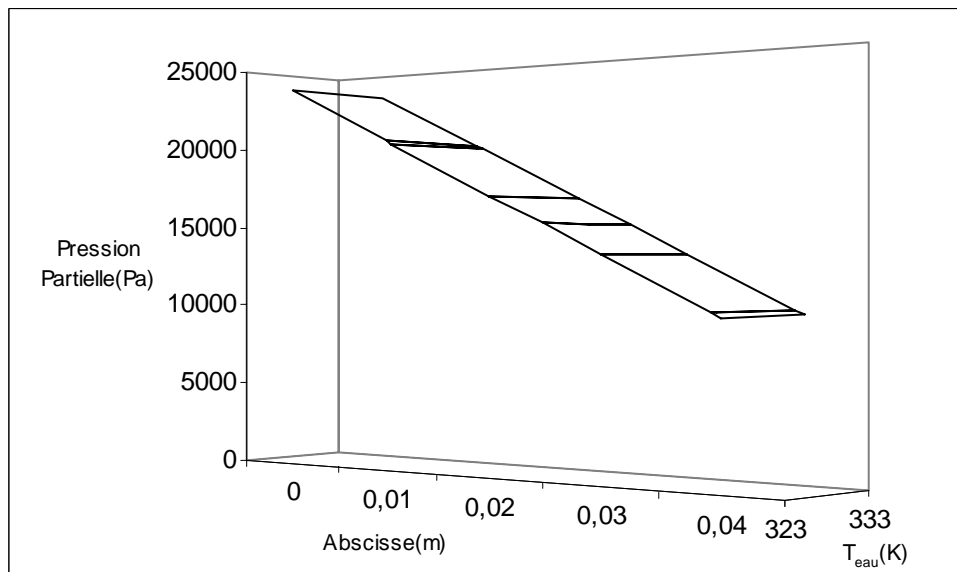


Figure 4.60 : Champ de pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes températures d'eau

La figure 4.61 présente le profil de la pression partielle de l'azote dans le canal cathodique selon O,x. Elle est obtenue pour différentes températures d'eau et est décroissante uniquement à cause de la diminution de la pression totale dans le canal car ce gaz ne participe à aucune réaction.

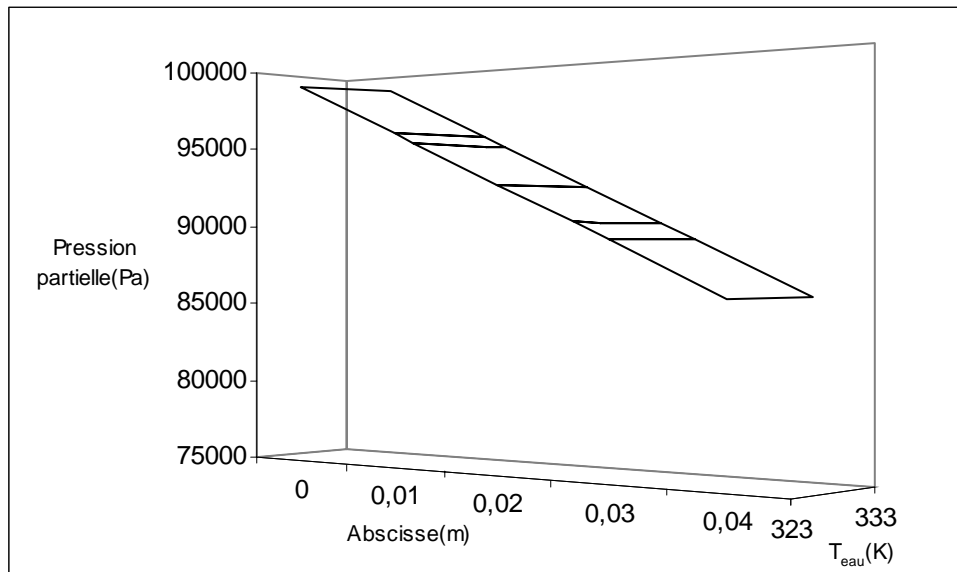


Figure 4.61 : Champ de pression partielle de l'azote dans le canal cathodique pour différentes températures d'eau.

Les figures 4.62 donnent les profils de pressions partielles de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes températures de l'eau. Ce profil est obtenu pour une hygrométrie d'entrée de 20 % et une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$.

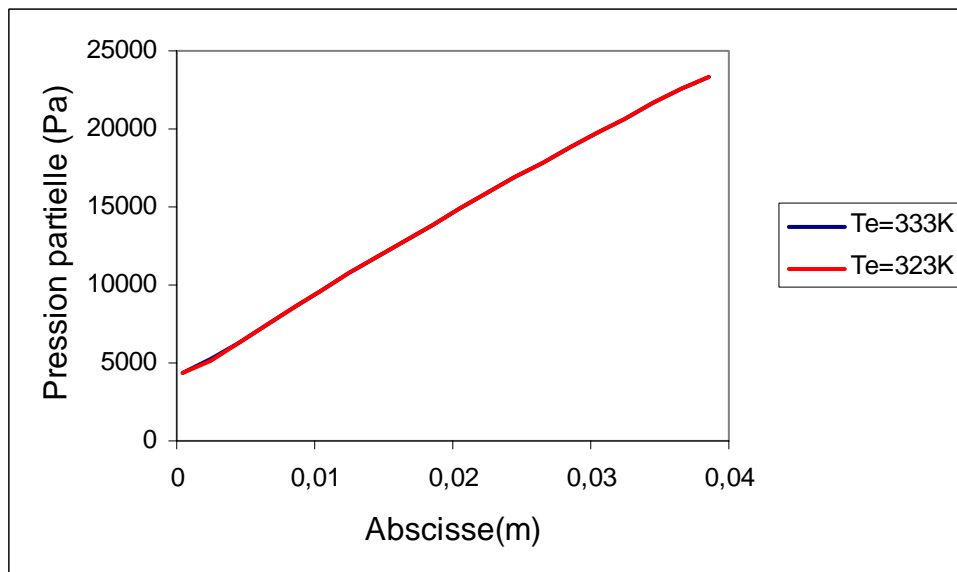


Figure 4.62 : Profils des pressions partielles de vapeur d'eau en fonction de la température d'eau. $\varphi = 20 \%$; $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

La figure 4.63 montre la pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour des températures d'eau de 323 K et 333 K, une densité de courant de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et l'hygrométrie d'entrée de 0%.

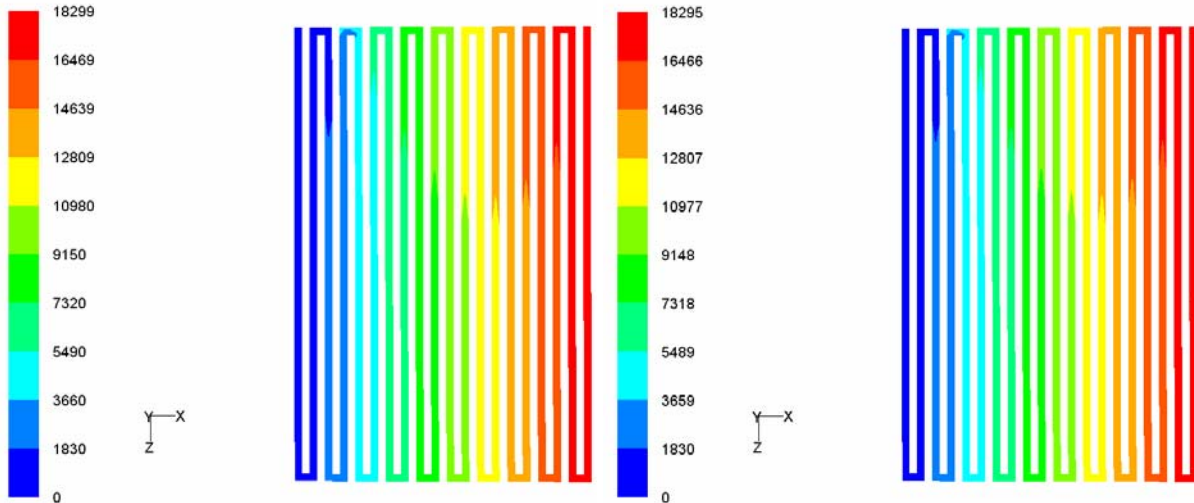


Figure 4.63 : Profils des pressions partielles de la vapeur d'eau.
 $i = 0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, $\varphi = 0\%$. (a) $T_e = 323\text{K}$, (b) $T_e = 333\text{K}$.

Gaz	$P_i(x)=ax+b \text{ (Pa)}$			
	$T_e=323\text{K}$		$T_e=333\text{K}$	
	a	b	a	b
H ₂ O _v	507280	4260,7	507137	4266,6

Tableau 4.31 : Expressions mathématiques des pressions partielles de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes températures de l'eau selon l'axe O,x.

La figure 4.64 montre le profil de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes température d'eau. La température de l'eau n'a pas une influence particulière sur la pression partielle de la vapeur d'eau.

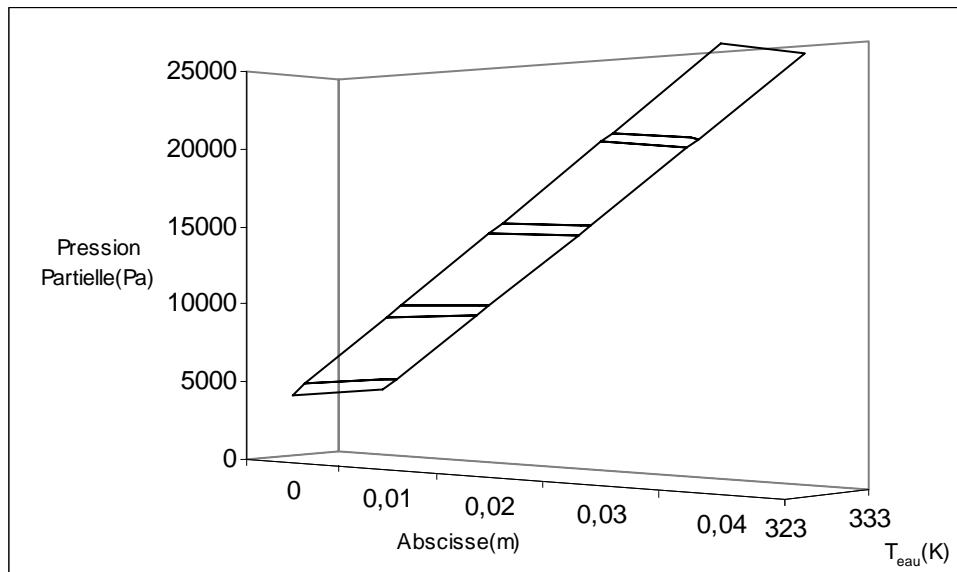


Figure 4.64 : Profil de pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes températures d'eau.

4.12.2. Pressions partielles en fonction de la densité de courant

La figure 4.65 donne les profils des pressions partielles des gaz cathodiques pour différentes densités de courant pour une hygrométrie d'entrée de 40 % et une température d'eau de 323K. Les variations sont pratiquement linéaires pour l'azote et l'oxygène. Lorsque la densité de courant augmente, la variation de la pente de la courbe de l'oxygène est plus importante que celle de l'azote. Les coefficients des expressions mathématiques du tableau 4.32 nous donnent les profils de pressions partielles des gaz en fonction des densités de courant. La figure 4.66 présente le profil des pressions partielles de l'hydrogène dans le canal anodique pour une température d'eau de 323 K. On observe un profil linéaire et décroissant des pressions partielles du gaz en fonction des densités de courant.

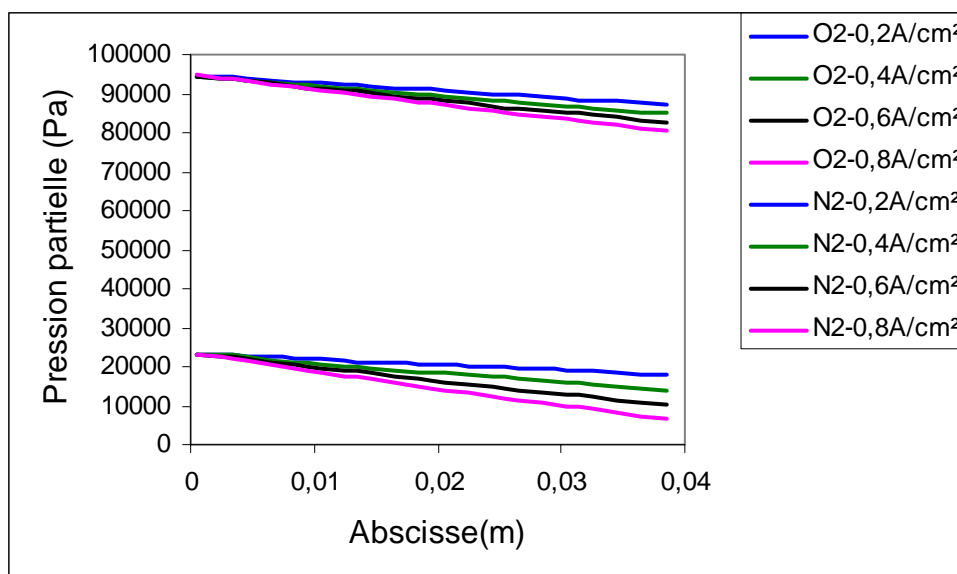


Figure 4.65 : Profils des pressions partielles des gaz cathodiques pour différentes densités de courant. $T_e = 323K$, $\varphi = 40\%$

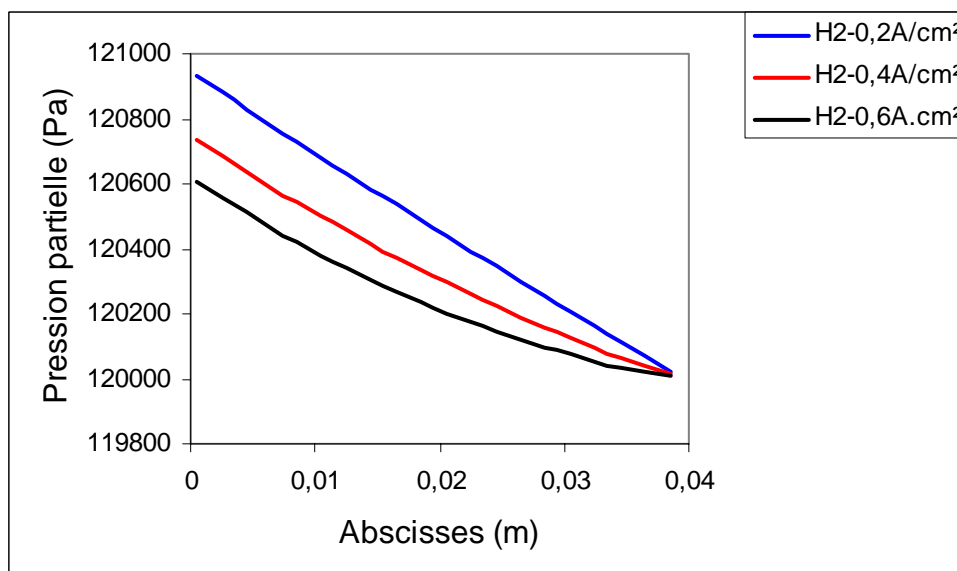


Figure 4.66 : Profils des pressions partielles de l'hydrogène dans le canal pour différentes densités de courant. $T_e = 323K$

i (A/cm ²)	$P_{O_2}(i,x) = (-500000i)x + 23300 \text{ (Pa)}$ $P_{N_2}(i,x) = (-390000i)x + 94600 \text{ (Pa)}$ $P_{H_2}(i,x) = (-4987i)x^2 - 25057.i.x + 120000 \text{ (Pa)}$						
	H ₂			O ₂		N ₂	
	a	b	c	b	c	b	c
0,2	0	-23873	120935	-141759	23338	-190153	94565
0,4	164170	-25470	120749	-247268	23357	-255026	94651
0,6	246913	-25481	120622	-347101	23344	-316177	94716
0,8	7619,2	-19539	120455	-441667	23300	-374684	94779

Tableau 4.32 : Expressions mathématiques des pressions partielles des gaz hors vapeur d'eau dans les canaux pour différentes densités de courant.

La figure 4.67 donne le profil de pression partielle de l'hydrogène dans le canal anodique pour différentes densités de courant.

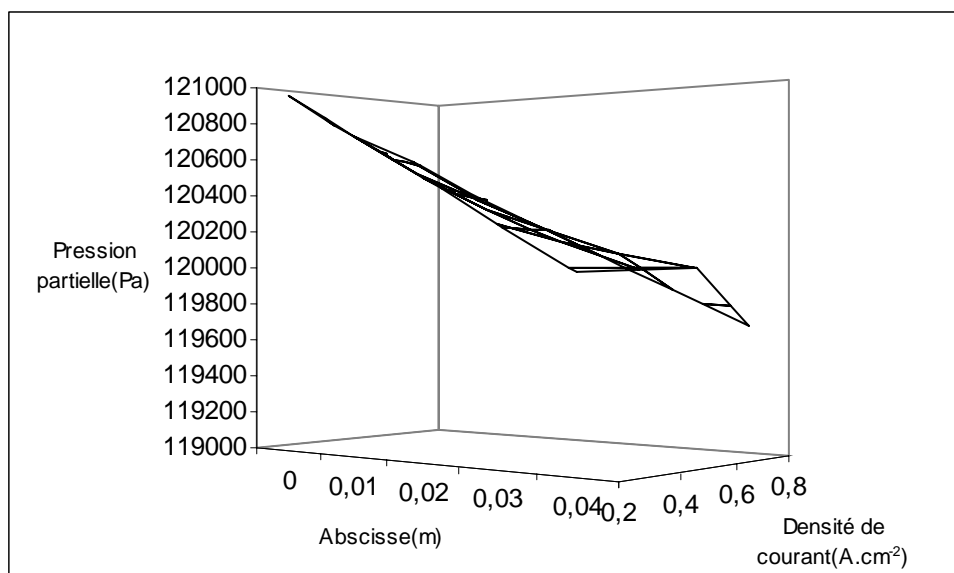


Figure 4.67 : Champ de pression partielle de l'hydrogène dans le canal anodique pour différentes densités de courant.

La figure 4.68 présente le profil de pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes densités de courant. Si la décroissance de la pression partielle de l'oxygène est faible entre la densité de courant de 0,2 et 0,4 A.cm⁻², elle devient rapide entre la densité de courant de 0,6 et 0,8 A.cm⁻².

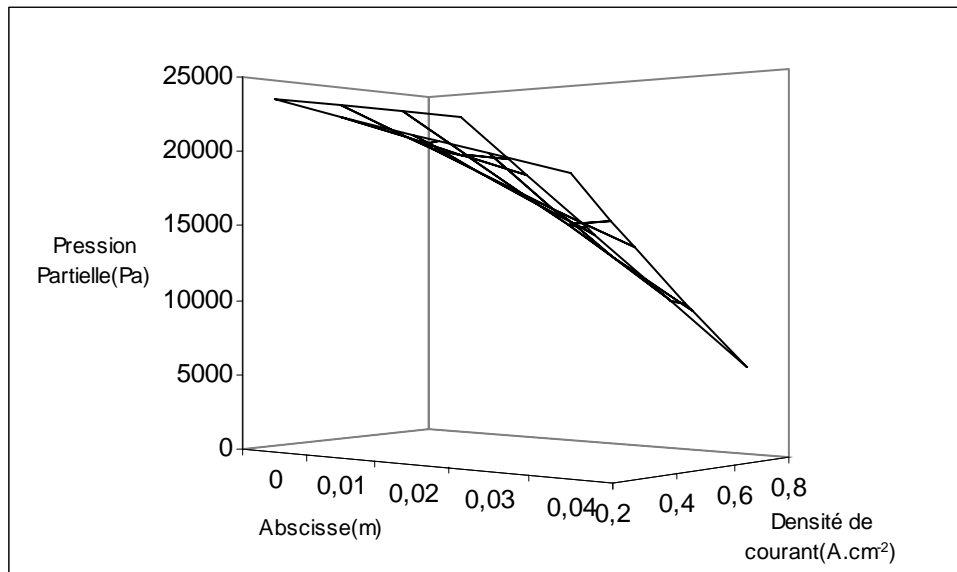


Figure 4.68 : Profil de pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique pour différentes densités de courant

La figure 4.69 présente le profil de la pression partielle de l'azote dans le canal cathodique selon O_x et i . A cause de la diminution de la pression totale dans le canal, la pression partielle de l'azote diminue quelle que soit la densité de courant.

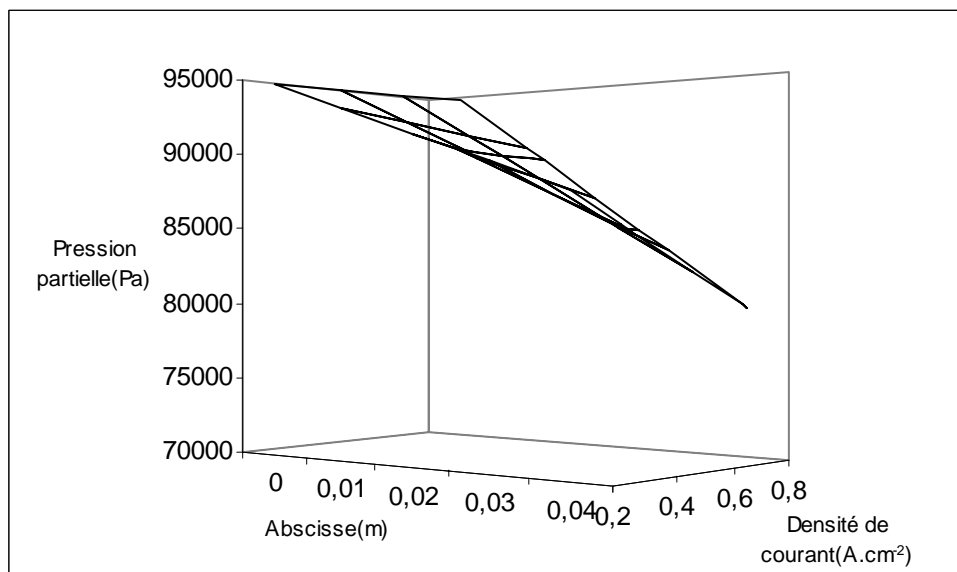


Figure 4.69 : Champ de pression partielle de l'azote dans le canal cathodique pour différentes densités de courant

La figure 4.70 donne les profils de pressions partielles de la vapeur d'eau en fonction de l'abscisse pour différentes densités de courant.

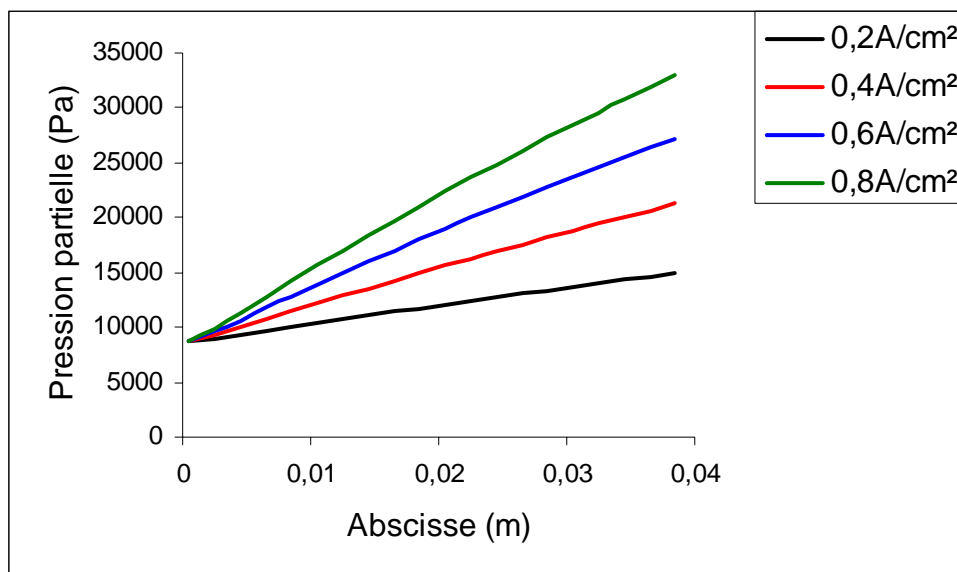


Figure 4.70 : Profils des pressions partielles de la vapeur d'eau pour différentes densités de courant. $T_e = 323K$, $\varphi = 40\%$

$i(\text{A/cm}^2)$	$P_i(i,x) = (790000i)x + 8600 \text{ (Pa)}$	
	a	b
0,2	166498	8608,4
0,4	334077	8621,1
0,6	492654	8682,7
0,8	642569	8804,1

Tableau 4.33 : Expressions mathématiques des pressions partielles de la vapeur d'eau pour différentes densités de courant.

La figure 4.71 présente la variation de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes densités de courant.

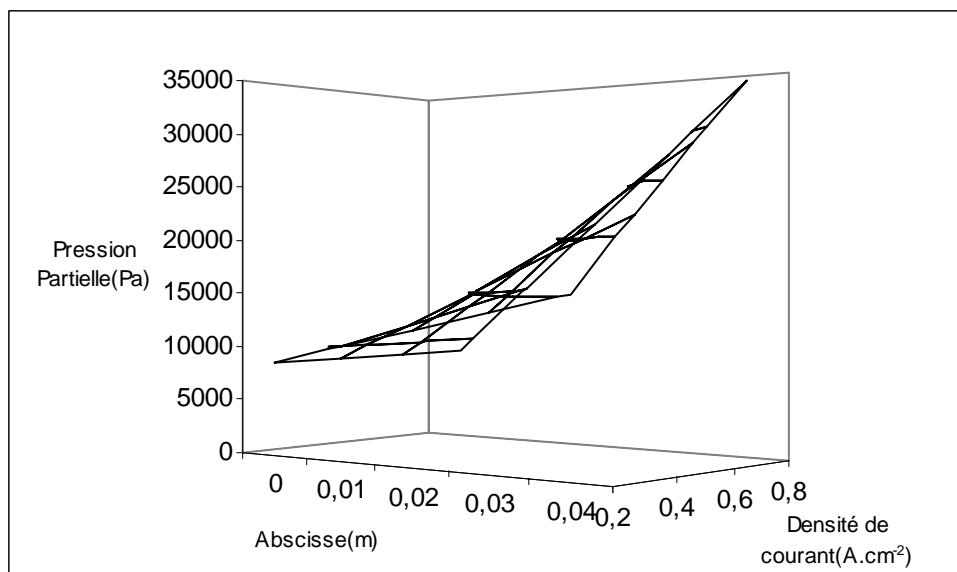


Figure 4.71 : Champ de pression partielle de la vapeur d'eau dans le canal cathodique pour différentes densités de courant

4.12.3. Pressions partielles en fonction de l'hygrométrie d'entrée dans les canaux selon O_x

La figure 4.72 présente les profils des pressions partielles des gaz cathodiques pour plusieurs hygrométries d'entrée de l'air, une température d'eau de 333K et une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$. On remarque que les variations sont linéaires pour tous les gaz employés. Quelle que soit la valeur de l'hygrométrie d'entrée de l'air, la variation de la pression partielle de l'oxygène reste la même alors que les pressions partielles de l'azote, tout en diminuant linéairement, varient selon l'hygrométrie d'entrée de l'air.

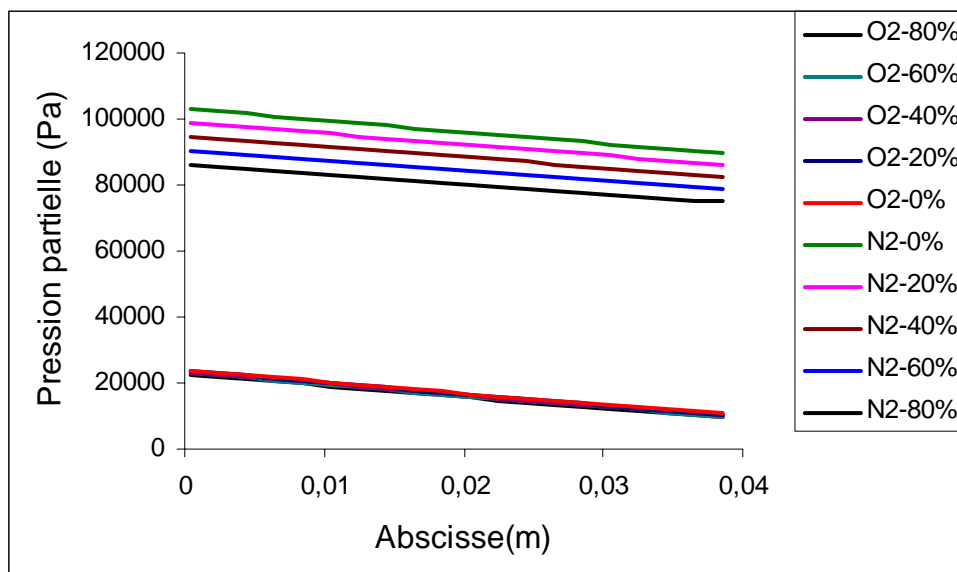


Figure 4.72 : Profils de pressions partielles des gaz cathodiques pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. $T_e = 333K$, $i = 0,6 \text{ A.cm}^{-2}$

ϕ (%)	$P_{N_2}(\phi, x) = -754x - (16\phi - 24000) \text{ (Pa)}$ $P_{O_2}(\phi, x) = -213x - (60\phi - 23500) \text{ (Pa)}$			
	O_2		N_2	
	a	b	a	b
0	-350462	23991	-349604	103073
20	-349308	23690	-335195	99049
40	-348050	23387	-320019	94871
60	-346911	23073	-305313	90595
80	-345627	22732	-289172	85918

Tableau 4.34 : Pressions partielles dans le canal selon O_x pour différentes hygrométries d'entrée de l'air.

La figure 4.73 présente le profil de la pression partielle de l'oxygène dans le canal pour différentes valeurs de l'hygrométrie d'entrée. On y observe une décroissance linéaire en fonction de l'abscisse et lorsque l'hygrométrie d'entrée est comprise entre 0 et 60%. Au-delà, il y a un pic de croissance de la pression partielle de l'oxygène. Ce pic peut s'expliquer par une réaction assez forte lorsque le gaz est suffisamment hydraté et qu'il diffuse rapidement dans la membrane.

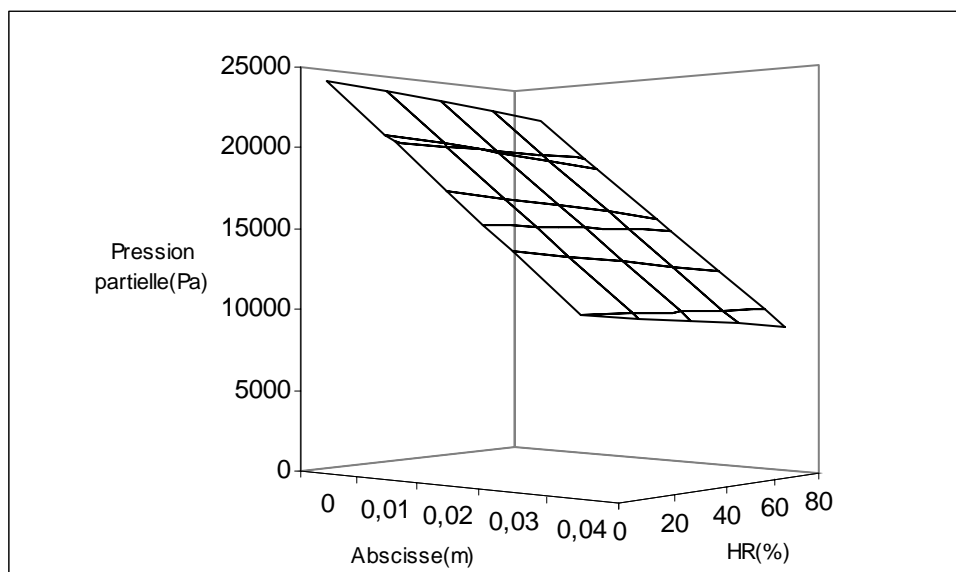


Figure 4.73 : Pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique selon O,x pour différentes hygrométries d'entrée.

La figure 4.74 présente le profil de la pression partielle de l'azote dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée. Il n'y a pas une très grande variation de la pression partielle de l'azote dans le canal car ce gaz ne participe pas à la réaction chimique. La légère diminution de la pression partielle de ce gaz en fonction de l'hygrométrie est caractéristique de la diminution du nombre totale de moles dans le canal à la suite de la diffusion et de la réaction thermochimique importante. Aussi, lorsqu'on augmente l'hygrométrie d'entrée, l'azote est remplacé par la vapeur d'eau au fur et à mesure.

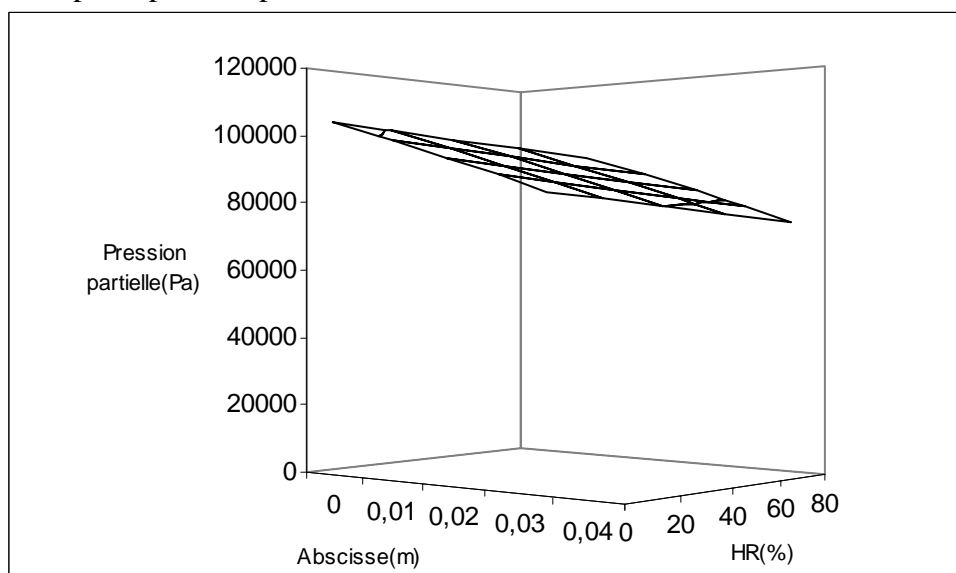


Figure 4.74 : Pression partielle de l'oxygène dans le canal cathodique selon O,x pour différentes hygrométries d'air en entrée.

La figure 4.75 donne les profils des pressions partielles de la vapeur d'eau pour différentes hygrométries d'entrée de l'air. Ces variations sont obtenues pour une densité de courant de $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ et une température d'eau de 333 K. On constate que les variations des pressions partielles de la vapeur sont linéaires quelle que soit l'hygrométrie.

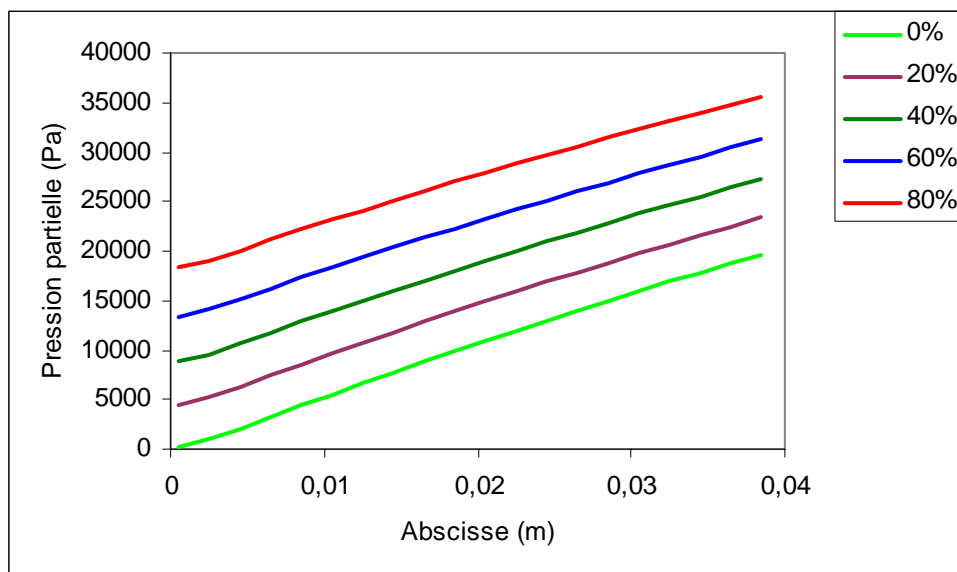


Figure 4.75 : Pressions partielles de la vapeur d'eau selon O,x en fonction des hygrométries d'air en entrée de l'air. $T_e = 333K$, $i = 0,6 A.cm^{-2}$

$HR(\%)$	$P_p(\varphi, x) = 227x - (214\varphi - 103000) (Pa)$	
	a	b
0	521514	7,1505
20	507137	4266,6
40	492306	8688,4
60	476908	13260
80	460087	18251

Tableau 4.35 : P_{H_2O} , canal cathodique selon O,x pour plusieurs hygrométries d'air

La figure 4.76 montre le profil de pression partielle de la vapeur d'eau pour plusieurs valeurs des hygrométries d'entrée de l'air. On constate que la pression partielle de la vapeur d'eau augmente en fonction de l'abscisse et de l'hygrométrie d'entrée de l'air.

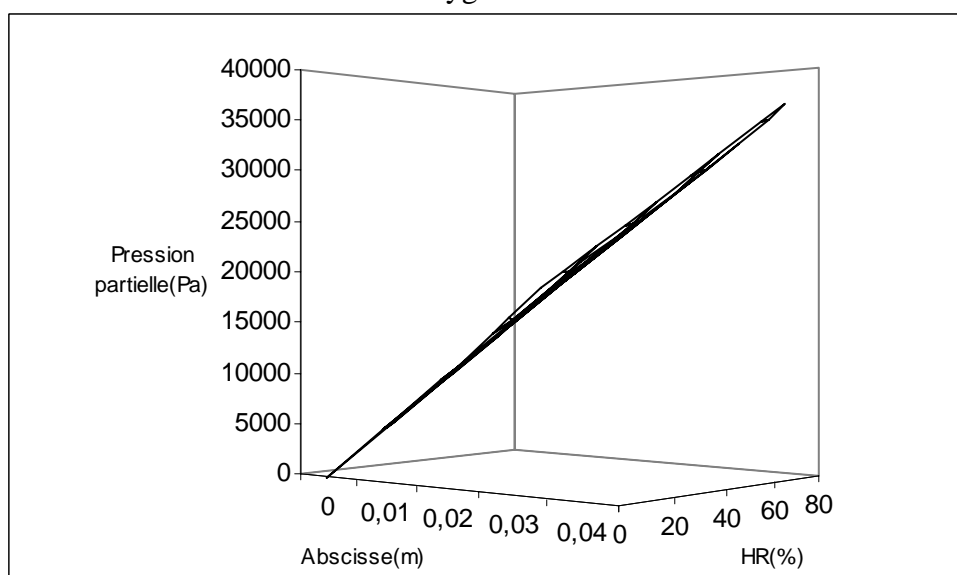


Figure 4.76 : Pression partielle de la vapeur d'eau selon O,x dans le canal cathodique pour différentes hygrométries d'entrée.

4.13. Conclusion

Ce quatrième et dernier chapitre ne constitue pas un chapitre analytique mais purement un chapitre d'exploitation du modèle validé. L'objectif n'est pas de découvrir ou d'expliquer des tendances non linéaires du modèle mais de proposer un panel d'abaques et de corrélations permettant de déterminer les paramètres physiques recherchés par simulation in situ. La température est ainsi déterminable aisément dans le volume de la cellule étudiée moyennant une bonne définition des conditions aux limites et des conditions d'entrée. Les conditions d'entrée à maîtriser sont les hygrométries de l'air en entrée de stack ainsi que la température d'eau de régulation. L'importance de cette dernière impose majoritairement les conditions aux limites de Dirichlet imposées aux interfaces fluides-solides en raison de l'importance du débit d'eau et de la grande diffusivité thermique des plaques bipolaires. Enfin, les corrélations proposées sont nombreuses au niveau des paramètres d'entrée pour tenir compte des différentes lois de commande envisageables. La charge imposant les débits gazeux, nous proposons des corrélations dans chaque canal des débits molaires par espèces en fonction de la densité de courant, de la température d'eau de régulation et de l'hygrométrie de l'air en entrée. On notera que la plupart des paramètres tels température dans les canaux, débits molaires des gaz ainsi que les pressions partielles ont une variation linéaire en fonction des autres paramètres et de l'abscisse. Quant aux températures internes de la cellule et les humidités relatives locales, elles sont considérablement influencées par la densité de courant et présentent un profil quelconque. Le même processus est réalisé avec les températures et les hygrométries localement dans le canal cathodique de la cellule étudiée. Ce dernier cas servant exclusivement d'outil de prévision d'apparition de phase condensée à l'origine d'un noyage local des sites réactionnel coté cathode. On notera que dans ce modèle, à l'instar des autres modèles développés, l'évolution transitoire induite par un noyage de site réactionnel n'est pas étudiée en raison de la grande complexité du modèle diphasique et instationnaire à développer.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Face à la difficulté énergétique grandissante de ce dernier siècle, le retour aux énergies dites propres, place les piles à combustible en bonne position de concurrence dans un contexte de recherche de plus en plus varié. Dans la littérature, il ressort que de plus en plus d'études sont consacrées aux piles à combustible et en particulier à la PEMFC à cause des nombreux avantages qu'elle présente. Si les fondements de ces types de piles semblent acquis, de nombreux problèmes de fonctionnement subsistent ; en particulier ceux liés à la gestion de l'eau et de la chaleur au sein d'une cellule élémentaire (et de surcroît pour un stack) restent à ce jour non maîtrisés. C'est ce qui traduit le nombre important d'études et de recherches qui y sont consacrées et dont nous avons fait mention au début de nos travaux par une étude bibliographique. Nous avons constaté à travers ces nombreuses études pour la plupart monodimensionnelles et bidimensionnelles, que les considérations des géométries simplifiées, même si elles permettent de comprendre les phénomènes, ne sont pour autant pas toujours très précises quant aux résultats escomptés.

Nous avons opté dans le cadre de nos travaux pour une géométrie réelle afin d'approcher la réalité des phénomènes à l'aide de l'outil que nous avons choisi. Nous considérons une mono cellule avec des canaux de gaz de type serpent. Pour des raisons d'adaptation à l'outil, une simplification a été apportée. Nous n'avons pas pris en compte la plaque bipolaire, élément essentiel dans la conduction de la chaleur. La prise en compte de la plaque bipolaire nous aurait également permis de tenir compte de la configuration réelle du canal d'eau de refroidissement qui se trouve être simplifié dans le modèle par application de la condition aux limites de Dirichlet sur la mono cellule. Au cœur de la cellule les principaux phénomènes sont considérés, en particulier l'écoulement des gaz, le transfert des masses et de chaleur. C'est ainsi que par utilisation du code de calcul FLUENT nous pouvons, à travers la prise en compte des équations de transport, de continuité et d'énergie apporter une réponse significative à ces phénomènes thermiques.

Certaines conditions aux limites imposées au modèle mono cellule FLUENT ne sont pas strictement représentatives des situations réelles. C'est le cas par exemple pour la densité de courant considérée comme constante, de la température de l'eau de refroidissement considérée aussi comme constante sur toute la face extérieure de la cellule ou encore l'absence de la prise en compte du transfert d'eau à travers la membrane ainsi que des enthalpies de changement de phase. Cela peut avoir une conséquence directe sur les débits des gaz, sur la variation de la température interne de la cellule ainsi que sur l'apparition de plusieurs phases dans l'écoulement des fluides dans les canaux et zones de diffusion de la cellule.

Le modèle a été globalement validé par rapport aux mesures expérimentales disponibles sur un stack de 3 cellules de surface 100cm^2 . Les comparaisons portent d'une part sur les températures et les pertes de charges de sortie et d'autre part sur les températures en différents points de la GDL. La cohérence est bonne pour les températures ; elle est satisfaisante pour les pertes de charge mais la précision des mesures est également plus faible et nous avons été amené à faire des hypothèses simplificatrices. Le modèle élaboré donne des résultats très satisfaisants.

Ce modèle utilisant la géométrie réelle des canaux a été comparé à deux autres modèles mais utilisant une méthode de canaux déployés. Le premier est monodimensionnel alors que le second est pseudo bidimensionnel et utilise une méthode nodale pour la détermination du comportement thermique. La comparaison montre tout l'intérêt de la méthode proposée.

Les débits des gaz, l'humidité relative et la densité de courant sont autant de paramètres qui peuvent être choisis de telle sorte que leur influence sur la température de la cellule permette une localisation des zones d'apparition des phénomènes de noyage ou de séchage dans la cellule modélisée. Ces paramètres peuvent être considérés comme ceux entrant dans la mise en place d'un système de commande. En présentant leurs évolutions respectives au sein de la cellule on a montré qu'avec l'outil employé, on peut, pour peu que l'on prenne en compte les modifications et simplifications dans le modèle, apporter une réponse significative à la question relative à la gestion de l'eau et de la chaleur au cœur de la pile afin d'optimiser son rendement et sa durée de vie.

La comparaison faite avec les autres modèles doit être prise avec un certain nombre de précautions. En effet, la différence des géométries impose également des différences dans les conditions aux limites d'où des écarts constatés en un certain nombre de points. Des différences notables existent aussi entre ces modèles simplifiés et les valeurs expérimentales. Néanmoins, on constate une convergence au niveau des tendances. Par ailleurs les paramètres thermo-physiques des différents matériaux ne sont pas bien maîtrisés et une adaptation est nécessaire pour diminuer les écarts entre mesure et modélisation afin de parvenir à faire de l'outil employé un moyen efficace de prévision de l'état hydrique de la cellule.

Une autre modification consisterait à avoir les mêmes dimensions géométriques des canaux, mêmes surfaces actives de la cellule aussi bien modélisée qu'expérimentale afin d'apporter une réponse significative au transfert de masse et de l'énergie à travers la cellule élémentaire. En effet, la géométrie des plaques bipolaires conduit souvent à mettre plusieurs canaux en parallèle et de plus le nombre n'est pas toujours le même côté anode et côté cathode, d'où une différence de géométrie possible de ces canaux.

Il serait aussi important de considérer que la densité de courant est variable le long des canaux et liée au débit des gaz dans les canaux. La prise en compte du canal de refroidissement est un élément essentiel dans la régulation de la température de la cellule mais cela obligerait à introduire un autre domaine. C'est probablement un effet du second ordre.

Par contre une modification intéressante serait de prendre les phénomènes d'électro-osmose et de diffusion de l'eau à travers la membrane. Une vraie gestion de l'eau nécessite un modèle prenant en compte le caractère diphasique, travail conséquent pour la maîtrise de la condensation de l'eau et de son évacuation de la cellule. Il serait alors nécessaire de mettre en place un modèle diphasique transitoire particulièrement complexe à résoudre.

Ce sont autant de perspectives pour l'amélioration du modèle mis au point. Ces perspectives liées à la géométrie, au refroidissement voire aux phénomènes d'électro-osmose et de diffusion de l'eau n'ont un intérêt que pour une cellule donnée. La prise en compte du diphasique est un problème beaucoup plus fondamental et plus général.

ANNEXE 1 : METHODE DES VOLUMES FINIS

A1.1. Introduction

La méthode des volumes finis est fréquemment employée pour la résolution numérique des problèmes dans le domaine spécifique de la mécanique des fluides. Pour cela plusieurs étapes sont nécessaires :

- Mise en équation d'un problème physique continu décrit par un modèle mathématique continu.
- Développement d'un modèle mathématique continu discrétisé en s'appuyant sur une méthode numérique.
- Discrétisation et approximation d'équations à l'aide des schémas numériques appropriés.
- Développement d'un algorithme codé (C, C++, Fortran, Matlab, Java...) ;
- Exécution du code sur un ordinateur ;
- Dégagement d'une solution approchée du problème initial.

A1.2. Volumes finis

La méthode consiste à faire un bilan local des flux dans un petit volume de contrôle. On emploie cette méthode des volumes finis à cause des nombreux avantages qu'elle présente tels que :

- approche très « physique » : bilan des flux,
- adaptation à une géométrie quelconque,
- elle permet plusieurs schémas pour la résolution des termes non-linéaires hyperboliques,
- elle est conservative par sa formulation.

A la base on peut employer tous les codes généralistes en Mécanique des Fluides : FLUENT, STAR-CD, CFX, FIRE...

A1.3. Loi de conservation sous forme différentielle

Equations de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F(U)}{\partial x} = S(U) \quad (A.1)$$

$$U = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho w \\ \rho e_t \end{pmatrix} \quad F = F_c + F_d = \begin{pmatrix} 0 \\ \text{div}(\rho u \vec{u}) + \frac{\partial P}{\partial x} \\ \text{div}(\rho v \vec{u}) + \frac{\partial P}{\partial y} \\ \text{div}(\rho w \vec{u}) + \frac{\partial P}{\partial z} \\ \text{div}(\rho E \vec{u}) + P \text{div} \vec{u} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ \text{div}(\mu \text{grad} u) \\ \text{div}(\mu \text{grad} v) \\ \text{div}(\mu \text{grad} w) \\ \text{div}(k \text{grad} T) \end{pmatrix} \quad (A.2)$$

Equation générale du transport :

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \text{div}(\rho \phi \vec{u}) - \text{div}(\Gamma \text{grad} \phi) = S_\phi \quad (\text{A.3})$$

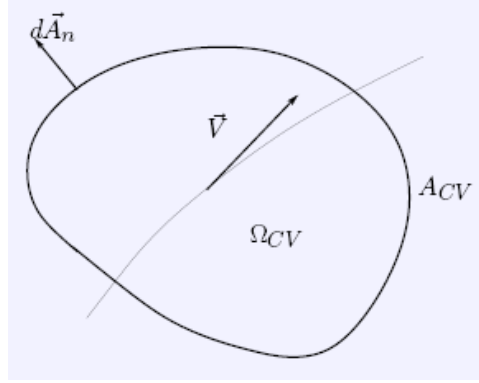


Figure A1.1 : Volume de contrôle

- * Ω_{CV} volume (ou domaine) de contrôle. Il est fixe dans le temps.
- * A_{CV} surface extérieure du volume.
- * $\rho \phi$ densité volumique d'une grandeur.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega_{CV}} \rho \phi d\Omega + \int_{\Omega_{CV}} \text{div}(\rho \phi \vec{u}) d\Omega - \int_{\Omega_{CV}} \text{div}(\Gamma \text{grad} \phi) d\Omega = \int_{\Omega_{CV}} S_\phi d\Omega \quad (\text{A.4})$$

Le théorème de Gauss donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega_{CV}} \rho \phi d\Omega + \int_{A_{CV}} (\rho \phi \vec{u}) d\vec{A}_n - \int_{A_{CV}} (\Gamma \text{grad} \phi) d\vec{A}_n = \int_{\Omega_{CV}} S_\phi d\Omega \quad (\text{A.5})$$

Une autre façon de voir la méthode est de considérer le vecteur flux de la matière noté \vec{F} .

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega_{CV}} \rho \phi d\Omega = - \oint_{A_{CV}} \vec{F} d\vec{A}_n + \int_{\Omega_{CV}} S_\phi d\Omega \quad (\text{A.6})$$

$-\vec{F} d\vec{A}_n$ est le flux entrant dans le domaine.

Convection et diffusion s'expriment respectivement par: $\vec{F}_c = \rho \phi \vec{u}$ et $\vec{F}_d = -D \text{grad} \phi$ (loi de Fick)

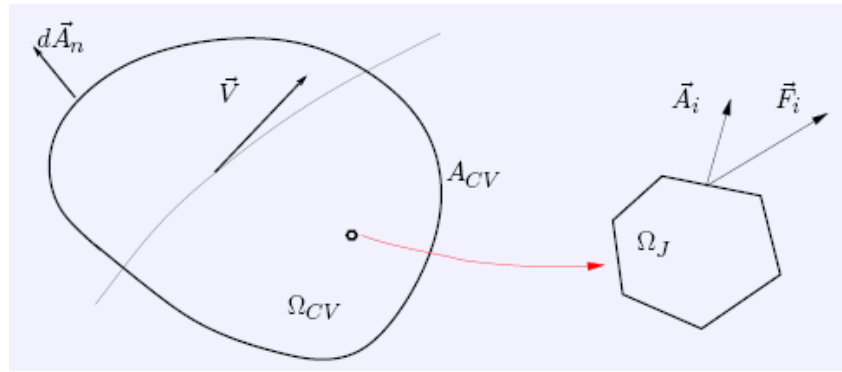


Figure A1.2 : Bilan sur le domaine Ω_J

Bilan sur le domaine Ω_J

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi_J \Omega_J) + \sum_{\text{faces}} (\vec{F}_i \vec{A}_i) J = (S_\phi) J \quad (\text{A.7})$$

ϕ_J valeur moyenne de ϕ sur Ω_J (valeur au centre).

\vec{F}_i flux moyen sur \vec{A}_i

Les points clés de la méthode sont entre autres :

- le choix des volumes de contrôle (maillage) ;
- le choix du type d'approximation dans les volumes ;
- le développement des schémas numériques pour l'évaluation des flux.

A1.4. Maillage

Les types de maillages ordinairement rencontrés dans la méthode sont ceux que nous détaillons par les deux schémas suivants.

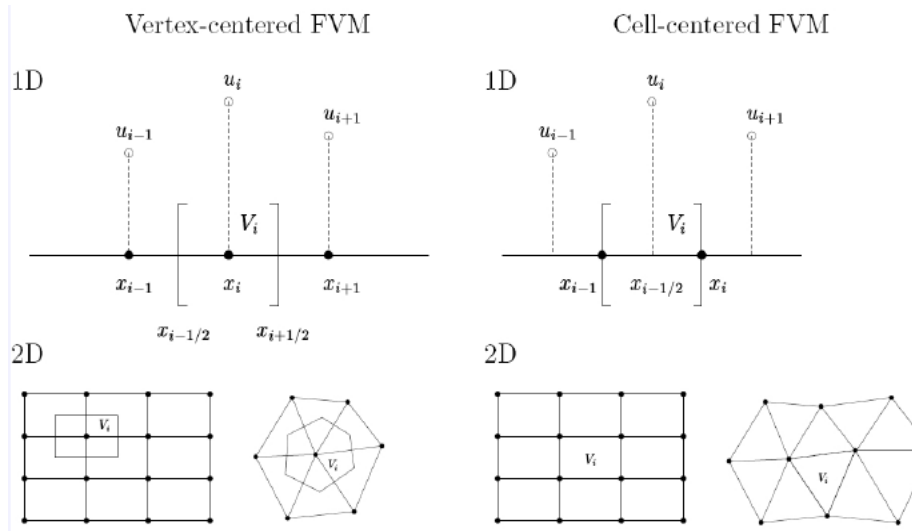


Figure A1.3 : Types de maillages

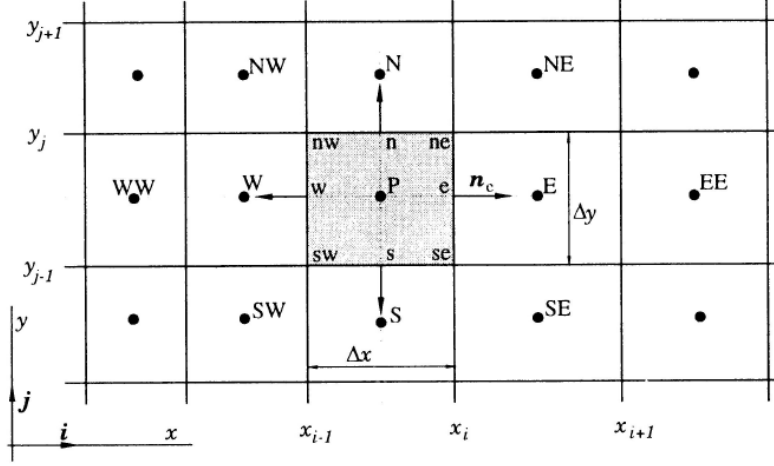


Figure A1.4 : Maillage vertex centré

Convection 1D

En 1D (faux 2D) :

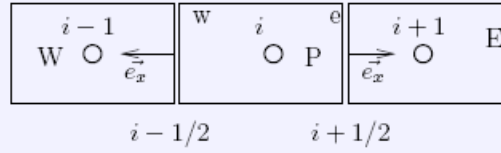


Figure A1.5 : Bilan en convection

$$\Delta x_i = x_{i+1/2} - x_{i-1/2} \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta x_{i_c} = x_{i+1} - x_i \quad (\text{A.9})$$

$$V_i = \Delta x_i \Delta y \Delta z \quad (\text{A.10})$$

Δy hauteur du volume ; $\Delta z=1$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_i} \rho \phi dV_i = - \int_{\Delta y} \rho \phi \bar{u} \vec{e}_x dy \quad (\text{A.11})$$

A1.5. Formulation du volume fini

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi)_i V_i = - \left((\rho \phi \bar{u})_{i+1/2} \vec{e}_x \Delta y + (\rho \phi \bar{u})_{i-1/2} \vec{e}_x \Delta y \right) \quad (\text{A.12})$$

avec $\rho \phi_i$ la valeur moyennée sur le volume et $(\rho \phi \bar{u})_{i\pm 1/2} = f_{i\pm 1/2}$ les flux.

Dans le cas 2D et 3D, en posant $\bar{u} > 0$ et en multipliant par \vec{e}_x on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi)_i V_i = - \left((\rho \phi \bar{u})_{i+1/2} \Delta y + (\rho \phi \bar{u})_{i-1/2} \Delta y \right) \quad (\text{A.13})$$

Avec la notation WPE :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)_P V_P = -((\rho\phi\bar{u})_e \Delta y + (\rho\phi\bar{u})_w \Delta y) \quad (\text{A.14})$$

Pour un maillage de type *cell center* $(\rho\phi)_P$ est connu au moment $t = 0$ (initialisation).

A1.6. Interpolation linéaire

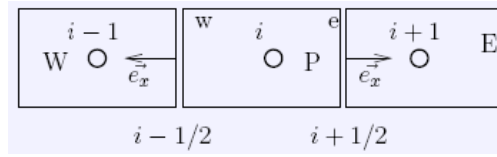


Figure A1.6 : Bilan en convection – interpolation linéaire

$$(\rho\phi u)_e = (\rho\phi u)_E \lambda_e + (\rho\phi u)_P (1 - \lambda_e) \quad (\text{A.15})$$

$$\text{Avec } \lambda_e = \frac{x_e - x_P}{x_E - x_P} \quad (\text{A.16})$$

Maillage régulier :

$$(\rho\phi u)_e = \frac{(\rho\phi u)_E + (\rho\phi u)_P}{2} \quad (\text{A.17})$$

Nous obtenons ainsi le schéma centré d'ordre 2 (l'erreur est proportionnelle à Δx^2)

A1.7. Schéma centré

Discretisation temporelle - schéma d'Euler :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)_P = \frac{(\rho\phi_P^{n+1}) - (\rho\phi_P^n)}{\Delta t} + \varepsilon(\Delta t) \quad (\text{A.18})$$

Schéma explicite en temps et centré en espace (maillage régulier) :

$$\frac{(\rho\phi)_P^{n+1} - (\rho\phi)_P^n}{\Delta t} V_P = -((\rho\phi u)_e^n \Delta y - (\rho\phi u)_w^n \Delta y) \quad (\text{A.19})$$

$$= -\left(\frac{(\rho\phi u)_E^n - (\rho\phi u)_W^n}{2} \right) \Delta y \quad (\text{A.20})$$

$$(\rho\phi)_P^{n+1} = (\rho\phi)_P^n - \frac{\Delta t}{2V} ((\rho\phi u)_E^n - (\rho\phi u)_W^n) \Delta y \quad (\text{A.21})$$

ANNEXE 2 : LE CODE CFD FLUENT VERSION 6.3

Dans cette annexe, nous présentons de façon concise quelques étapes nécessaires de résolution sous le code CFD FLUENT version 6.3 que nous avons utilisé pour la modélisation.

A2.1. Présentation des équations utilisées

Les équations utilisées pour la simulation du modèle sont particulièrement celles de la consommation des gaz, la production de la vapeur d'eau, de la chaleur de la réaction ainsi que la chaleur produite par effet Joule.

```
#include "udf.h"
#include "sg.h"
#include "mem.h"
```

A2.2. Equation de la consommation de l'hydrogène à l'anode:

```
DEFINE_SOURCE (SourceH2, cell, thread, dS, eqn)
{
  Real phi1, phi2, source;
  Float MH2=2e-3, ACV=2e4, F=96487, I=3000;
  phi2=-I*MH2*ACV/2/F;
  Source= phi2;
  dS[eqn]=0;
  Return source;
}
```

A2.3. Equation de la consommation de l'oxygène à la cathode:

```
DEFINE_SOURCE (SourceO2, cell, thread, dS, eqn)
{
  Real phi1, phi2, source;
  Float MO2=32.99e-3, ACV=2e4, F=96487, I=3000;
  phi2=-I*MO2*ACV/4/F;
  Source= phi2;
  dS[eqn]=0;
  Return source;
}
```

A2.4. Equation de production de la vapeur d'eau à la cathode:

```
DEFINE_SOURCE (SourceH2OC, cell, thread, dS, eqn)
{
  Real phi1, phi2, source;
  Float MH2O=0.018, ACV=2e4, F=96487, I=3000;
  phi2=I*MH2O*ACV/2/F;
  Source= phi2;
```

```
dS[eqn]=0;
Return source;
}
```

A2.5. Source de chaleur produite au cours de la réaction:

```
DEFINE_SOURCE (SourceQ, cell, thread, dS, eqn)
{
Real phi2, source;
Float Q=4.87e4, ACV=2e4, F=96487, I=3000;
phi2= (Q*I*ACV/2/F) +417.33e3;
Source=phi2;
dS[eqn]=0;
Return source;
}
```

A2.6. Source de chaleur produite par effet Joule:

```
DEFINE_SOURCE (SourceQ2, cell, thread, dS, eqn)
{
Real phi2, source, RM;
Float Rm=9.5e-6, R=8.31, Cs=15, Ea=15048, LM=2.5e-4, I=3000;
/*RM=LM/ (Cs*exp (-Ea/R/C_T (cell,thread)));*/
phi2=Rm*I*I/LM;
Source=phi2;
dS[eqn]=0;
Return source;
}
```


ANNEXE 3 : CALCUL DES PERTES DE CHARGES

A3.1. Pertes de charge dans les canaux à section rectangulaire

Le nombre de Reynolds, caractéristique de la nature du régime d'écoulement d'un fluide dans une conduite en estimant le rapport des forces d'inertie sur celles de viscosité est défini par la relation :

$$Re = \frac{\rho V D_h}{\mu} \quad (A3.1)$$

où V est la vitesse du fluide, ρ sa masse volumique, μ la viscosité cinématique du fluide et D_h le diamètre hydraulique obtenu par la relation suivante :

$$D_h = \frac{4S}{p} \quad (A3.2)$$

S est la section de passage et p le périmètre mouillé de la conduite.

Le coefficient de perte de charge λ , dans le cas laminaire, est donné par la relation suivante définie pour un écoulement de POISEUILLE

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (A3.3)$$

La perte de charge linéaire s'écrit :

$$\Delta P_L = \left[\frac{\lambda L}{D_h} \right] \left[\frac{\rho V^2}{2} \right] \quad (A3.4)$$

L la longueur de la conduite.

Les coudes sont le siège des pertes de charge singulières définies à l'aide d'un coefficient ξ et s'écrivant :

$$\Delta P_c = \xi \left[\frac{\rho V^2}{2} \right] \text{ avec } \xi = 1,2 \text{ pour des coudes à } 180^\circ \quad (A3.5)$$

Bibliographie

- [ABO09] **Aboubakar A., M. Ahmad, O. Takeyoshi** “Effect of load, temperature and humidity on the pH of the water drained out from H₂/Air polymer electrolyte membrane fuel cell” *Journal of Power Sources* 190 (2009) 264-270
- [AHM08] **D.H. Ahmed, H.J. Sung, J. Bae, D.R Lee** “Reactants flow behaviour and water management for different current densities in PEMFC” *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008) 2006-2019
- [AMP96] **J.C. Amphlett** “A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells” *Journal of Power Sources* 61 (1996) 183-188
- [BAG08] **V. Baglio, A. Stassi, F.V. Matera, A. Di Blasi, V. Antonucci, A.S. Arico** « Optimization of properties and operating parameters of a passive DMFC mini-stack at ambient temperature » *Journal of Power Sources* 180 (2008) 797-802
- [BAO06] **C. Bao, M. Ouyang, B. Yi** « Analysis of the water and thermal management in proton exchange membrane fuel cell systems». *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1040-1057
- [BAR05] **F. Barreras, A. Lozano, L. Valino, C. Marin, A. Pascau** « Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experimental and numerical simulation studies » *Journal of Power sources* 144 (2005) 54-66
- [BAS00] **J.J. Baschuk, X. Li** “Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding” *Journal of Power Sources* 86 (2000) 181-196
- [BED07] **J. Bedet, P. Mutzenhardt, D. Canet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne, D. Stemmelen** “Etude du comportement de l’eau dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons: étude par RMN et IRM” *C.R. chimie* (2007) 1-9
- [BER02] **T. Berning, D.M. Lu, N. Djilali** “Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEMFC” *Journal of Power Sources* 106 (2002,1-2) 284-294
- [BER91] **D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge** “Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte” *AICHE Journal* 37 (1991) 1151-1163
- [BER92] **D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge** « A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell » *Journal Electrochemical Society* 139 (1992) 2477-2491
- [BIY05] **A. Biyikoglu** “Review of proton exchange membrane fuel cell models” *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1181-1212
- [BOU07] **M. Boudellal**, “La pile à combustible, structure, fonctionnement, applications » Dunod, 2007
- [BUL98] **Y. Bultel, P. Olzil, R. Durand**, « A modified thin film and agglomerate models for active layer of PEMFC » *Electrochemical acta* 43 (1998) 1077-1087
- [CAN07] **D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J-M. Kauffmann, M-C. Pera** “Pile à combustible PEMFC et SOFC : Description et gestion du système” *Technique de l’ingénieur, traitement thermique*, Octobre 2007, BE 8 595 1-11
- [CHA06] **M-H Chang, F. Chen, H-S Teng** “Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC” *Journal of Power Sources* (2006) 9 pages
- [CHE04] **F. Chen** “Effects of flow distributor geometry and diffusion layer porosity on reactant gas transport and performance of proton exchange membrane fuel cells” *Journal of Power Sources* 125 (2004) 27-39

- [CHE06] **S. Chen, J.C. Ordóñez, J.V.C Vargas** « *Transient operation and shape optimization of a single PEM fuel cell* » Journal of Power Sources 162 (2006) 356-368
- [CHU99] **D. Chu, R. Jiang** “*Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks part 1: evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack*” Journal of Power Sources 83 (1999) 128-133
- [COS01] **P. Costamagna** “*Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells.*” Chemical Engineering Science 56 (2001) 323-332
- [DAU04] **W.R. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H Kadhum, R. Chebbi, S.E. Lyuke** “*Performance optimisation of PEM fuel cell during MEA fabrication*” Energy Conversion Manage 45 (2004) 3239-3249
- [DJI02] **N. Djilali, D. Lu** “*Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells*” International Journal of Thermal Science 41 (2002) 29-40
- [DUM04] **Laurent DUMERCY** “*Contribution à la caractérisation thermique et fluidique d’une pile à combustible à membrane échangeuse de protons*” Thèse UFC-UTBM, Octobre 2004-
- [DUS07] **Dusan S., K. Ajay, G. Suresh** “*Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell*” Journal of Power Sources 170 (2007) 334-344
- [DUT01] **S. Dutta, S. Shimpalee, J.W. Van Zee** “*Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell*” International Journal of Heat and Mass Transfer 44 (2001) 2029-2044
- [EAT01] **B. Eaton** “*One dimensional, transient model of heat, mass and charge transfer in a proton exchange membrane*” AES Division (2001) 429-440
- [EIK98] **M.Eikerling, A.A Kornyshev** « *Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells* » Journal of Electroanalytical Chemistry 453 (1998) 89-106
- [EIS86] **G.A. Eisman, J.W Van Zee** “*Diaphragms, separators and ion-exchange membranes*” Proceedings of the Electrochemical Society PV 86-13 (1986) 6 pages
- [FAL86] **J.L. Fales, J.W. Van Zee** « *Diagrams, separators, and ion-exchange membranes* » Proceedings of Electrochemical Society, PV 86-13, Pennington- (1986)
- [FAR04] **Z.N Farhat** “*Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell*” Journal of Power Sources 138 (2004) 68-78
- [FEN04] **J. Feng, L. Wang, L. Wang** “*Numerical study of two phases flow and mass transfer in proton exchange membrane fuel cell*” 4th European thermal science conference (2004) 9 pages
- [FUL93] **T.F Fuller, J. Newmann** « *Water and thermal management in solid polymer electrolyte fuel cell* » Journal of electrochemical society 140 (1993) 1218
- [GAM02] **S. Gamburzev, A.J Appleby** «*Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell* » Journal of Power Sources 107 (2002) 5-12
- [GEN01] **D.B. Genevey** “*Transient model of mass heat and charge transfer as well as electrochemistry in a cathode catalyst layer of PEMFC*”. Advanced Energy Systems Division (publication) AES vol.42 American Society of Mechanical Engineers (2001) 393-406
- [GER96] **Luc GERBAUX** “*Modélisation d’une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*” Thèse INP Grenoble, Novembre 1996-

- [GEY03] **S-H Ge, B-L Yi** “*A mathematical model of fuel cell in different flow modes*” Journal of Power Source 129 (2003) 127-137
- [GOT87] **S. Gottesfeld, J. Paffords** “*A new approach of the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperature*” Journal of Electrochemical Society 135 (1987) 2651
- [GOT97] **S. Gottesfeld, T.A Zawodzinski**, « *Polymer electrolyte fuel cell* » Advances in electrochemical science and engineering. Vol 5 (1997) 8 pages
- [GUI04] **H. Guilin, F. Jianren, C. Song, L. Yongjiang, C. Kefa** « *Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells with conventional and interdigitated flow fields* » Journal of Power Sources 136 (2004) 1-9
- [GUR98] **V.Gurau, S. Kakaç, H. Liu** « *Mathematical model for proton exchange membrane fuel cells.*” Proceedings of ASME Advanced Energy Systems Division, vol 38 (1998) 205-214
- [HAJ08] **S. Hajjej, P. Beaucour, M.C. Péra, F. Lanzetta, J.M. Kauffmann, P. Nika** “*In situ determination of temperature distribution in three cell PEM fuel cell stack*” Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference, 10-12 December 2008, 8 pages, ISBN 978-2-7466-0413-1
- [HAR04] **K. Haraldsson, K. Wipke** “*Evaluating PEM fuel cell system models*” Journal of Power Sources 126 (2004) 88-97
- [HEN99] **P.L Hentall, J.B. Lakeman, G.O. Mepsted, P.L Adcock, J.M Moore** “*New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors*” Journal of Power Sources 80 (1999) 235-241
- [HIL91] **R.F. Hill, M.W. Verbrugge** « *Ion and solvent transport in ion exchange membranes II. A radio tracer study of the sulfuric acid, Nafion 117 system* » Journal Electrochemical Society 137 (1991) 893-899
- [HON00] **E. Hontanon, M.J. Escudero, C. Bautista, P.L. Garcia-yibarra, L. Daza** « *Optimization of flow-field in polymer Electrolyte membrane fuel cell using computational fluid dynamics technics*” Journal of Power Sources 86 (2000) 363-368
- [HSI05] **C. Hsiang, M.S Chang** « *Predictions of internal temperature distribution of PEMFC by non destructive inverse method* » Journal of Power Sources 135 (2005) 115-125
- [HU04] **G. Hu, J. Fan, S. Chen, Y. Liu, K. Cen** “*Three dimensional numerical analysis of PEMFCs with conventional and interdigitated flow fields*” Journal of Power Sources 136 (2004) 1-9
- [HUB79] **F. Huba, E.B. Yeager, G.A. Olah** “*Formation and role of carbocations in electrolytic fluorination using hydrogen fluoride electrolytes in a nafion membrane-divided Teflon cell*” Electrochim Acta 24 (1979) 489-494
- [JEN03] **T-C. Jen, T. Yan, S-H. Chan** “*Chemical reacting transport phenomena in a PEM fuel cell*” International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4157-4168
- [JEO06] **S.U. Jeong, E.A. Cho, H-J Kim, T-W Lim, I-H. Oh, S.H. Kim** “*A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells*” Journal of Power Sources (2006) 12 pages
- [JOH01] **R. Johnson, C. Morgan, D. Witmer, T. Johnson** “*Performance of a proton exchange membrane fuel cell stack*” International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 879-887
- [JOR00] **L.R. Jordan, A.K.Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth** “*Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance*” Journal of Power Sources 86 (2000) 250-254

- [KAZ03] **A. Kazim, P. Forges, H.T. Liu** “Effects of cathode operating conditions on performance of a PEMFC with interdigitated flow fields” *International Journal Energy Response* 27 (2003) 401-414
- [KAZ99] **A. Kazim, H.T. Liu, P. Forges** “Modeling of performance of PEMFC with conventional and interdigitated flow fields” *Journal Applied Electrochemical* 29 (1999) 1409-1416
- [KEE02] **R.J. Kee** “A generalized model of flow distribution in channel networks of planar fuel cells” *Journal of Power Sources* 109 (2002) 148-159
- [KEH08] **H.J. Keh, H.C. Ma** “The effects of diffusioosmosis on water transport in polymer electrolyte fuel cell” *Journal of Power Sources* 180 (2008) 711-718
- [KIM95] **J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan** “Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation” *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) 2670-2674
- [KIM08] **S. Kim, I. Hong** “Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cells stack” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2008) 8 pages
- [KON02] **S.S Kong, D.Y. Kim, H.K. Lee, Y.G. Shul, T-H. Lee** « Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass transport problems of proton exchange membrane fuel cell » *Journal of Power Sources* 108 (2002) 185-191
- [LAC04] **Jérôme LACHAISE** “ Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible destinés à la traction ” Thèse INP Toulouse, Septembre 2004-
- [LAC77] **A.B. LaConti, A.R. Fragala, J.R. Boyack** « Electrode materials and processes for energy conversion and storage » *ECS proceedings PV 77-6* (1977) 354
- [LAG99] **P. Lagonotte, Y. Bertin, J-B. Saulnier** “Analyse de la qualité de modèles nodaux réduits à l’aide de la méthode des quadripoles” *International Journal of Thermal Sciences* 38 (1999) 51-65
- [LAW89] **R.J. Lawrance, V.A Margiott** “SAE technical paper” series no. 899174 Society of Automotive Engineers (1989)
- [LE08] **A.D. Le, B. Zhou** « A general model of proton exchange membrane fuel cell » *Journal of Power Sources* 182 (2008) 197-222
- [LED96] **K. Ledjeff-Hej, A. Heinzl** “A critical issues and futures prospects for solid oxide polymer fuel cells” *Journal of Power Sources* 61 (1996) 125-127
- [LEE98] **J.H Lee, T.R Lalk** « Modelling fuel cell stack systems » *Journal of Power Sources* 73 (1998) 229-241
- [LEE98] **J.H Lee, T.R Lalk, A.J. Appleby** « Modelling electrochemical performance in large scale proton exchange fuel cell stacks» *Journal of Power Sources* 70 (1998) 258-268
- [LI03] **P.W. Li** “Multi-gas transportation and electrochemical performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with complex flow channel” *Journal of Power Sources* 115 (2003) 90-100
- [MAR98] **C. Marr, X. Li** « An engineering model of proton exchange membrane fuel cell performance » *ARI* (1998) 190-200
- [MMA98] **Marielle MARCHAND** “ Gestion de l’eau dans les piles à combustible” Thèse INP Grenoble, Novembre 1998-
- [MBA08] **J.P.M’Batna, J.C.Roy, R.Glises, J.M.Kauffmann,** “Finite Volumes Modelling of the Heat and Mass Fluxes in a Cell of PEMFC – Modelling of the real geometries of Anode and Cathode Channels”, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference*, 10-12 December 2008, 8 pages, ISBN 978-2-7466-0413-1

- [MID03] **E.Middelma, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, E. De Waal** “*Bipolar plates for PEM fuel cells*” *Journal of Power Sources* 118 (2003) 44-46
- [MOS95] **R. Mosdale F. Gamburzev, O. Velev, S. Srinivasan** “*Electrochemical Society process*” (1995) 23-48
- [MUK93] **S. Mukerjy, S. Srinivasan** “*Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum in PEMFC*” *Journal Electroanal chemistry* 357 (1993) 201
- [NAM03] **J.H Nam, M. Kaviany** “*Effective diffusivity and water-saturation distribution in single and two-layer PEMFC diffusion medium*” *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 4595-4611
- [NAT03] **D. Natarajan, T.V. Nguyen** “*Three dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of PEMFC*” *Journal of Power Sources* 115 (2003) 66-80
- [NGU93] **T.V. Nguyen, R.E. White** “*A water and heat management model for proton exchange membrane fuel cell*” *Journal of Electrochemical Society* 140 (1993) 2178-2186
- [NGU96] **T.V. Nguyen** “*A gas distributor for PEMFC*” *Journal Electrochemical Society* 143 (1996) L103-105
- [NGU01] **T.V. Nguyen** “*A two dimensional, two phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors*” *Journal of the Electrochemical Society* 143 (2001) 1324-1335
- [NGU04] **P.T Nguyen, T. Berning, N. Djilali** “*Computational model of PEMFC with a serpentine gas flow channels*” *Journal of Power Sources* 130 (2004) 149-154
- [PER05] **M.C Péra** “*Les piles à combustible*” Cours de Master PROTEE, en ligne site du Club EEA
- [RAJ08] **M. Raju, M.V. Ananth, L. Vijayaraghavan** “*Influence of the temperature on the electrochemical characteristics of hydrogen storage alloys*” *Journal of Power Sources* 180 (2008) 830-835
- [RAM04] **J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, F. Lapicque, D. Maillet** « *Description of heat, mass and charge transfer coupling inside PEMFC single cell* » France-Deutschland Fuel Cell conference, FDFC 2004, Belfort 29.11-2.12 2004, pp 421-426
- [RAM05] **J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet** « *Modeling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell* » *Journal of Power Sources* 145 (2005) 416-427
- [RAM05] **Julien RAMOUSSE** “*Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de PEMFC*”Thèse de l’INPL, 7 octobre 2005
- [RHO94] **Y.W Rho, O.A Velev, Y.T Kho, S. Srinivasan** “*Mass transport phenomena in proton exchange membrane fuel cells using O₂/He O₂/N₂ O₂/Ar mixtures: experimental analysis*” *Journal Electrochemical Society* 141 (1994) 2084-2089
- [RIE87] **P.C Rieke, N.E. Vanderborgh** “*Temperature dependence of water content and proton conductivity in polymer perfluorosulfonate acid membranes*” *Journal Membrane Sciences* 32 (1987) 313-328
- [SAI04] **R. Saisset, G. Fontes, C. Turpin, S. Astier** “*Bond graph model of PEM fuel cell* France-Deutschland Fuel Cell conference, FDFC 2004, Belfort 29.11-2.12 2004, pp 427-432
- [SAK90] **T. Sakai, Y. Kawami, H. Takenaka, E. Torikai** « *Effects of surface roughening of Nafion on electrode plating, mechanical strength, and cell performances for SPE water electrolysis* » *Journal Electrochemical society* 137 (1990) 3771-3777
- [SCH04] **P. Schott, P. Baurens** “*Fuel cell operation characterization using simulation*” France-Deutschland Fuel Cell conference, FDFC 2004, Belfort 29.11-2.12 2004, pp 383-388

- [SCH95] **V.M Schmidt, R Lanniello, H.F. Oetjen** “*Oxydation of H₂/CO in a proton exchange membrane fuel cell*. In Gottesfeld editors proton conducting membrane fuel cells I” Vol 1 (1995) 23-95
- [SEN04] **S.M Senn, D.Poulikakos** « *Laminar mixing, heat transfer and pressure drop in tree-like microchannel nets and their application for thermal management in polymer electrolyte fuel cells* » Journal of Power Sources 130 (2004) 178-191
- [SER09] **B. Sergéï, A. Vadim, G. Mallika, C. Dave, L. Fuqiang** “*The impact of thermal conductivity and diffusion rates on water vapour transport through gas diffusion layers*” Journal of Power Sources 190 (2009) 485-492
- [SEU07] **H.J. Seung, K. Seok Lae, K. Min, P. Yongsun, L.W. Tae** “*Experimental study of gas humidification with injectors for automotive PEM fuel cell systems*” Journal of Power Sources 170 (2007) 324-333
- [SHA00] **S.H. Chan, H.M. Wang** “*Thermodynamics analysis of natural gas fuel processing for fuel cell applications*” International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 441-449
- [SHI04] **S. Shimpalee, S. Greenway, D. Spuckler, J.W. Van Zee** “*Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC*” Journal of Power Sources 135 (2004) 79-87
- [SIE04] **N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. Van Spakovski** “*A two dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport*” Journal of Power Sources 128 (2004) 173-184
- [SIN99] **D. Singh, D.M. Lu, N. Djilali** “*A two dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells*” International Journal Engineering Sciences 37 (1999) 431-452
- [SPR90] **T.E Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld** « *Modelling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells* » Journal of Electrochemical Society 140 (1993) 3513-3526
- [SPR91] **T.E. Springer, T.A Zawodzinski, S. Gottesfeld** « *Polymer electrolyte fuel cell model* » Journal of Electrochemical Society 138 (1991) 2334-2342
- [SPR96] **T.E. Springer, T.A Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld** « *Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy* » Journal of Electrochemical Society 143 (1996) 587-591
- [STA99] **D. Staschewski, Z.-Q Mao** “*Hydrogen-air PEMFC operation with extraordinarily low gas pressure and internal humidification, conception and experimental prototype stack*” International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 543-548
- [SU05] **A.Su, F. B. Weng, C-Y. Hsu, Y-M. Chen** « *Study on flooding in PEMFC cathode channels*” International Journal of Hydrogen Energy , (2005) 19 pages
- [SUT92] **R.D Sutton, N.E Vanderbourgh** “*Electrochemical engine system modelling and development*” Proceedings of the US DOE annual automotive technology development contractors (1992) 6 pages
- [TEK04] **Mestan TEKIN** “*Contribution à l’optimisation énergétique d’un système pile à combustible embarqué*”Thèse UFC-UTBM, 10 Décembre 2004
- [THA01] **T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang, R. Datta** « *PEMFC as a membrane reactor* » Catal today 67 (2001) 15-32
- [TIC93] **E.A Ticianelli, C.R. Derouin, S. Srinivasan,** “*Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in fuel cell*” Journal of Electrochemical Society 140 (1993) 3513-3526

- [TUR08] **A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer, M.M. Mench** “*Passive control of liquid water storage and distribution in PEMFC through flow-field design*” *Journal of Power Sources* 180 (2008) 773-783
- [UM00] **S. Um, C. Y. Wang, K.S Chen** “*Computational fluid dynamics modelling of proton exchange membrane fuel cell*” *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) 4485-4493
- [UM04] **S. Um, C.Y. Wang** “*Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells*” *Journal of Power Sources* 125 (2004) 40-51
- [URI92] **F.A Uribe, T.E Springer, S. Gottesfeld** “*A microelectrode study of oxygen reduction at the platinum/recast-Nafion film interface*” *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 765
- [VAR01] **J.V.C Vargas, J.C Ordonez, A. Bejan** « *Constructual flow structure for a PEM fuel cell* » *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 4047-4058
- [VER89] **M.W. Verbrugge** « *Methanol diffusion perfluorinated ion-exchange membranes* » *Journal of Electrochemical Society* 136 (1989) 417-423
- [VER90] **M.W. Verbrugge, R.F. Hill** “*Analysis of promising perfluorosulfonic Acid Membrane for fuel cell electrolytes*” *Journal of Electrochemical Society* 137 (1990) 3770-3777
- [VER90a] **M.W. Verbrugge, R.F. Hill** “*Ion and solvent transport in ion exchange membranes. A macro homogeneous mathematical model*” *Journal of Electrochemical Society* 137 (1990) 886-893
- [VER92] **M.W. Verbrugge, E.W Schneider, R.S. Conell**, “*The effect of temperature on the equilibrium and transport properties of saturated poly (perfluorosulfonic acid) membranes*” *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 3421-3430
- [VER92a] **MW. Verbrugge, DM. Bernardi** “*A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cells*” *Journal of Electrochemical Society* 139(1992) 2477-2491
- [VOS95] **H.H. Voss et al.** “*Anode water removal : a water management and diagnostic technique for solid polymer fuel cells*” *Electrochemical Acta* 40 (1995) 321-328
- [WAH07] **B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, M.C. Péra, D. Hissel, J-M. Kauffmann** “*Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile*” *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007), 4523-4536
- [WAN00] **Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen** “*Two-phase flow and transport in a air cathode of PEMFC*”. *Journal of Power Sources* (2000) 4094-4100
- [WAN01] **Z.H Wang, C.Y. Wang, K.S Chen** “*Two phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cell*” *Journal of Power Sources* 94 (2001) 40-50
- [WEN95] **D. Weng, J.S. Wainright, U. Landau** “*Electro-osmotic drag coefficient of water in polymer electrolytes at elevated temperatures*” *First international Symposium on proton conduction membrane fuel cells*. Vol 214 (1995) 23-95
- [WEN98] **F.-B. Weng, Y. Kamotani, S. Ostrach** “*Mass transfer rate study in rotating shallow electrochemical cells*” *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41 (1998) 2725-2733
- [WOO98] **D.L. Wood, J.S. Yi, T.N. Nguyen** “*Effect of direct water injection and interdigitated flow field on the performance of PEMFCs*” *Electrochemical Acta* 43 (1998) 3795-3809
- [YEO77] **S.C. Yeo, A. Eisenberg** “*A physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers*” *Journal Applied Polymer Sciences* 21 (1977) 875-898

- [YI98] **J.S. Yi, T.V. Nguyen**, “*An along the channel model of proton exchange membrane fuel cell*” *Journal Electrochemical Society* 145 (1998) 1149-1159
- [YI99] **J.S. Yi, T.V. Nguyen** “*Multicomponent transport in porous electrode of exchange proton membrane fuel cells using interdigitated gas distributors*” *Journal of Electrochemical Society* 146 (1999) 38-45
- [YIN05] **W. Ying, J. Ke, W.Y. Lee, T.H Yang, C.S. Kim** “*Effects of cathode channel configurations on a performance of an air-breathing PEMFC*” *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1351-1361
- [YUA04] **J. Yuan, M. Rockni, B. Sundén** “*Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel cell ducts with different cross sections*” *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 4177-4193
- [ZAW91] **T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L. Sillerud, S. Gottesfeld** “*Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes.*” *Journal Physics Chemistry* 95 (1991) 6040
- [ZAW93] **T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey** “*A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes*” *Journal of Electrochemical Society* 140 (1993) 1981
- [ZHA07] **Y. Zhang, R. Pitchumani** “*Numerical studies on an air-breathing proton exchange membrane (PEMFC) fuel cell*” *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 4698-4712
- [ZHI06] **Z. Zhingang, X. Jinsheng, L. Dayong, P. Mu, Y. Runzhang** “*Effect of porosity distribution variation on the liquid water flux through gas diffusion layers of PEM fuel cells*” *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1041-1048

Liste des documents didactiques consultés

Fluent 6.1-2-3: user's guide. Volume 1-2-3

Fluent 6.1-2-3: UDF manual

Fluent : fuel cell manual

La bible du programmeur en C++

Revue générale de thermique. Extrait du n°408-tome 34 (décembre 1995)